

Über radioaktive Substanzen in Hochofensauen

von

Bernhard Tietze

aus Oelschen/Schlesien

1961

E. M.

ÜBER RADIOAKTIVE SUBSTANZEN
IN HOCHOFENSAUEN.

Dissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Bernhard Tietze
aus
Oelschen/Schlesien.

Als Dissertation genehmigt
von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

19. Juli 1961



Dekan: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Lange

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Inhaltsverzeichnis
=====

	Seite
1. <u>Einleitung.</u>	1
2. <u>Problemstellung.</u>	4
3. <u>Experimenteller Teil.</u>	6
3.1 Beschreibung der zu untersuchenden Ofensaustücke	6
3.2 Aufarbeitung und Lösen der Ofensau	8
3.3 Fällung der Schwefelwasserstoff- gruppenmetalle	9
3.4 Versuche zur Abtrennung des Eisens von den Schwefelwasserstoffgruppen- metallen	12
3.5 Die Abtrennung des Eisens von den Schwefelwasserstoffgruppenmetallen durch Extraction mit Methyl-iso- butylketon	16
3.6 Anwendung der Zirkular-Papierchro- matographie nach Giri	20
3.7 Die papierchromatographische "Ausschlußmethode"	28
3.8 R_f -Wertvergleich der unbekannten radioaktiven Substanz mit Thorium und Uran	35
3.8.1 R_f -Wertvergleich mit Thorium	35
3.8.2 R_f -Wertvergleich mit Uranyl- nitrat	37
3.9 R_f -Wertvergleich der unbekannten ra- dioaktiven Substanz mit den Elementen der Schwefelwasserstoff- und Ammon- sulfidgruppe	46
3.10 Anreicherung der radioaktiven Substanz aus der Hochofensau	53

4. <u>T h e o r e t i s c h e r T e i l .</u>	57
4.1 Die Eisenerzlager in Kiruna (Schweden)	57
4.2 Der Hochofenprozeß	58
4.2.1 Der normale Hochofenprozeß	58
4.2.2 Störungen im Hochofenprozeß unter bes. Berücksichtigung der Bildung von Hochofensauen	60
4.2.2.1 Der Rohgang	60
4.2.2.2 Übergarer Gang	60
4.2.2.3 Kalkelend	60
4.2.2.4 Ansätze an den Wänden des Hochofens	60
4.2.2.5 Das Hängen der Gichten	60
4.2.2.6 Oberfeuer	61
4.2.2.7 Stichlochversetzungen	61
4.2.2.8 Graphitausscheidungen im Gestell und Boden- stein	61
4.2.2.9 Bodensaubildungen	61
4.3 Kurze Zusammenstellung der Meßmethoden radioaktiver Substanzen unter bes.Be- rücksichtigung der Messung schwacher Aktivitäten	68
4.3.1 Allgemeine Meßverfahren	68
4.3.1.1 Ionisationskammer	68
4.3.1.2 Geiger-Müller-Zählrohr	68
4.3.1.3 Nebelkammer	69
4.3.1.4 Blaskammer	69
4.3.1.5 Photographische Regi- strierung	69
4.3.1.6 Szintillationszähler	69
4.3.2 Besondere Probleme bei der Mes- sung radioaktiver Präparate	70

4.3.2.1 Streuung	70
4.3.2.2 Geometriefaktor	70
4.3.2.3 Selbstabsorption	70
4.3.2.4 Empfindlichkeit des radioaktiven Nachweises	71
4.3.2.5 Genauigkeit radioaktiver Messungen	71
4.4 Die Mitfällung radioaktiver Elemente bei Fällungsreaktionen	77
4.5 Die Verteilung von radioaktiven Elementen zwischen Lösungsmitteln	82
4.6 Die Extraktion des Eisens mit Methyl-iso- butylketon	85
4.7 Die Papierchromatographie, speziell die Papierchromatographie von Radio-Elementen	87
5. <u>Z u s a m m e n f a s s u n g u n d</u> <u>D i s k u s s i o n.</u>	93
6. <u>L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s.</u>	
7. <u>L e b e n s l a u f.</u>	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

1. Einleitung

=====

Unter einer "Hochofensau", "Ofensau" oder "Bodensau" versteht man eine kohlenstoffarme Eisenerzablagerung am Gestell des Hochofens. Die Eisen- und Hüttenleute sind zwar bestrebt, es beim Hochofenprozeß nicht zur Ofensaubildung kommen zu lassen, da der normale Verhüttungsprozeß durch derartige Ablagerungen stark beeinträchtigt wird, doch findet man praktisch in jedem ausgeblasenen Hochofen eine Bodensau. Ja man ist teilweise sogar gezwungen, den Hochofen wegen dieser anormalen Eisenerzablagerungen vorübergehend stillzulegen, um noch größere Beschädigungen zu vermeiden.

Die Bildung von Hochofensauen geht einher mit einer Anreicherung der verschiedensten Elemente und Verbindungen. Diese Tatsache der Anreicherung war nicht zuletzt der Grund ihrer näheren Untersuchung speziell ihrer Untersuchung auf radioaktive Substanzen.

Das Problem der Anreicherung spielt in Natur und Technik eine sehr bedeutsame Rolle. Als Beispiel einer technischen Anreicherung sei auf das Selen verwiesen, das sich spurenweise in verschiedenen Sulfiden wie Pyrit und Kupferglanz findet und das sich beim Abrösten der Sulfide im Flugstaub anreichert. (SeO_2 ist zum Unterschied von SO_2 fest.) Da das SeO_2 nicht wie das SO_2 zum SeO_3 oxydiert, sondern im Gegenteil von der schwefligen Säure zu elementaren Selen reduziert wird, findet man das Selen in elementarer Form beim Bleikammerverfahren im Bleikammerschlamm.

Bei der Isolierung und Reindarstellung von Elementen, die nur in Spuren vorkommen, ist oft ein erheblicher Aufwand an Arbeit und Kosten erforderlich, weil sie erst aus großen Mengen von Begleitstoffen angereichert werden müssen. Ein klassisches Beispiel hierfür bildet die Isolierung des Radiums aus der Pechblende durch das Forscherehepaar Pierre und Marya Curie.

Im Verlauf des Verhüttungsprozesses des Mansfelder Kupferschiefers bildet sich bei der Kupfergewinnung beim Verschmelzen des Röstgutes auf Rohstein eine Ofensau. Diese unerwünschte Nebenerscheinung stellt aber gleichzeitig einen Anreicherungsverfahren dar. Es sei hier erwähnt, daß gerade diese Ofensauen zur Darstellung der ersten größeren Mengen von Rhenium dienten ^{1) 2) 3)}.

Das Rhenium steht chemisch dem Molybdän sehr nahe. Deswegen wurde es zusammen mit diesem Element in den Eisensauen der Mansfelder Kupferschiefer angereichert. Zum größten Teil bestehen diese Ofensauen aus Eisen (65-78 %), zeigen aber einen beträchtlichen Gehalt an Molybdän (4,5-16 %) ⁴⁾.

Genauso wie bei der Gewinnung des Kupfers bildet sich auch bei der Eisenerzeugung im Hochofen eine Boden- oder Eisensau, die sich nach dem Abbrechen eines ausgeblasenen Hochofens als Eisenklotz an der Stelle des meist zerstörten und verschlackten Bodensteins findet (siehe Abb.15, Seite 61).

Man sollte nun zunächst erwarten, daß in diesem Eisenklotz nur solche Elemente zu finden seien, die sich nicht mit dem Eisen legieren (den Hochofen nicht mit dem Roheisen verlassen) und aufgrund eines

hohen spezifischen Gewichtes auf den Boden des Hochofens ausseigern. Da sich im Hochofen aber tatsächlich weit verwickeltere chemische und metallurgische Prozesse abspielen, treten an dieser Stelle Elemente auf, die sonst nicht zu erwarten wären. Anhand einiger weniger Beispiele sei dies gezeigt.

Das Blei ⁵⁾ müßte bei den Temperaturen des Hochofenprozesses zum größten Teil verdampfen. Es sinkt aber aufgrund seines hohen spezifischen Gewichtes unter das flüssige Roheisen und entgeht so der Verdampfung. Manche Bodensteine der Hochöfen sind für Blei durchlässig, so daß man es unterhalb des Bodensteins sammeln kann. Das Silber vergesellschaftet sich mit dem Blei und gelangt so in die Ofensau.

Obwohl das Titan zum größten Teil in die Schlacke geht und nur zu einem geringen Teil in das Eisen, werden auch titanhaltige Bodenansätze in Hochöfen erwähnt ⁶⁾.

Zinkoxyd wird bei etwa 1000 ° zu metallischem Zink reduziert. ⁷⁾ Der Siedepunkt liegt bei 907 °. Ein Teil der entstehenden Zinkdämpfe entweicht mit dem Gichtgas, ein Teil dringt in Mauerfugen ein und kann später mit niedergehenden, kohlenstoffarmen Erzmassen in die Bodensau gelangen. Unterhalb der Gicht setzt sich das Zink als "Ofenbruch" an.

Obgleich das Kupfer völlig in das Eisen geht (nach Lipin ⁸⁾ legiert sich Eisen bis zu 2 % Kupfer vollständig), fand Heike ⁹⁾ in einer Siegerländer Hochofensau metallisches Kupfer. Eine Erklärung des Vorgangs konnte der Berichterstatter nicht geben.

Einige schwedische Erze (z.B. aus Finnshytta ¹⁰⁾) enthalten nennenswerte Mengen Wismut. Im Roheisen

war Wismut nie nachzuweisen, wohl aber im Mauerwerk des ausgeblasenen Hochofens.

Von den Eisen- und Hüttenleuten der Dortmund-Hörder-Hüttenunion (aus diesem Betrieb stammt die zu untersuchende Ofensau) wurde mündlich berichtet, daß aus einigen Ofensauen bis zu 10 kg Silber gewonnen werden konnten, das sich in Einschlüssen angesammelt hatte.

Aus dem Verhältnis der erschmolzenen Roheisenmenge und dem jeweiligen Bodensaugewicht sollte bei den meisten Hochofensauen im günstigsten Falle mit einem Anreicherungsfaktor von 10^4 gerechnet werden können.

2. P r o b l e m s t e l l u n g

=====

In der vorliegenden Arbeit war die Aufgabe gestellt worden, eine Bodensau, die von der Dortmund-Hörder-Hüttenunion zur Verfügung gestellt worden war, auf radioaktive Substanzen zu untersuchen.

Aufgrund der in der Einleitung erwähnten Beobachtungen und Untersuchungen vieler Autoren war die Vermutung nicht abwegig, daß neben der Anreicherung gewisser Elemente in der Hochofensau auch eine Anreicherung radioaktiver Substanzen stattfindet, im besonderen eine solche langlebiger radioaktiver Isotope, deren Isolierung aus Spurenvorkommen in der Natur ohne einen derartigen Anreicherungsprozeß erfahrungsgemäß sehr schwer und zeitraubend ist. Allerdings lag

von vornherein eine Schwierigkeit vor: Es mußte unbedingt damit gerechnet werden, daß radioaktive Elemente der natürlichen Zerfallsreihen ebenfalls mit angereichert werden und besondere Schwierigkeiten bei der Untersuchung bereiten würden.

Die Problemstellung läßt sich in drei Fragen zusammenfassen:

- 1) Können in der vorliegenden Hochofensau radioaktive Substanzen nachgewiesen werden?
- 2) Lassen sich diese evtl. vorhandenen radioaktiven Substanzen identifizieren?
- 3) Erwartungsgemäß ist mit einer sehr geringen Radioaktivität zu rechnen. Ist ein Verfahren angebbbar, wie diese radioaktiven Substanzen angereichert werden können?

Aus dieser Problemstellung ging hervor, daß die zweite Frage den weitaus größten Teil der Arbeit einnehmen würde und daß chemische Methoden allein eine exakte Beantwortung der Frage kaum erbringen würden.

3. Experimenteller Teil

=====

3.1 Beschreibung der zu untersuchenden Ofensaustücke.

Die zur Verfügung stehenden Stücke der Ofensau hatten durchschnittlich ein Gewicht von ca 10 kg.

Das spezifische Gewicht (von kleineren Stücken mit der Mohr'schen Waage bestimmt) lag im Durchschnitt bei 7,6 - 7,8, war also in allen Fällen in der Größenordnung des spezifischen Gewichtes des Eisens.

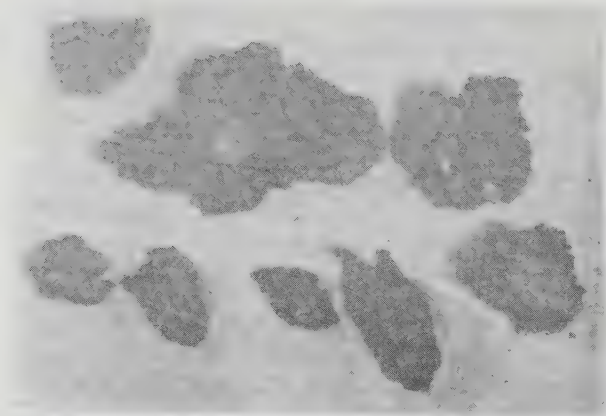


Abb.1. Zerkleinerte Ofensaustücke einer Ofensau der Dortmund-Hörder-Hüttenunion.

Die aus der Gesamtofensau herausgesprengten Stücke zeigten mitunter eine außerordentlich große Härte. Deutlich war das Vorhandensein von großen Kristallen (Kantenlänge ca 2 cm) mit einem blauen Schimmer zu erkennen. O. Stead ¹¹⁾ fand in einigen Sauen in den oberen Schichten sehr harte, blauschwarze Kristalle, die er als Cochranit identifizierte.

Cochranit = Fe + Si + C + Titandizyanid (letzteres = 41,8 %).

Einige andere Stücke besaßen sehr viele kleinere, rotbraune Kristalle (wie elementares Kupfer aussehend). Sie sind in konzentrierter Salzsäure auch bei längerem Rückflüssen unlöslich, lösen sich jedoch in halbkonzentrierter heißer Salpetersäure. O. Stead fand für diese Kristalle die Zusammensetzung: 77,26 % Titan, 18,3 % Stickstoff, 3,64 % Kohlenstoff, 0,92 % Graphit. Dies entspricht der Formel $TiC_y + 3 Ti_3N$.

Schon Wöhler hat in Harzer Hochofensauen eine Cyan-Stickstoff-Titan-Verbindung entdeckt, die charakteristische kupferrote Würfel bildet. Diese Verbindung ist praktisch in allen ausgeblasenen Hochöfen zu finden.

Besonders auffallend ist bei den Ofensaustücken die große Inhomogenität. Teilweise waren größere Stücke des Mauerwerks bzw. des Bodensteins eingelagert.

Diese Inhomogenität ist auch verständlich, denn beim Erstarren der Ofensau findet einerseits eine Entmischung statt, andererseits sinken spezifisch schwerere und in Eisen unlösliche Bestandteile auf den Boden der Ofensau oder bleiben aufgrund des niedrigeren spezifischen Gewichts an der Oberfläche der Ofensau.

Bei der weiter unten behandelten Auflösung der Ofensauproben (die eingeschlossenen Mauerstücke wurden natürlich nicht mit verarbeitet) wurde ferner festgestellt, daß sie viel Graphit enthalten. Schmelzversuche im Tamman-Vacuumofen ergaben einen Schmelzpunkt von ca 1400 °. Er lag also wesentlich über dem Schmelzpunkt des Roheisens (1100 - 1200 °).

3.2 Aufarbeitung und Lösen der Ofensau.

Die uns zur Verfügung stehenden Stücke der Ofensau wurden zunächst bis auf etwa walnußgroße Stücke zerkleinert. In einem selbstverfertigten Stahlmörser (Innendurchmesser ca 50 mm) wurden diese Stücke weiter bis unter einen Durchmesser von höchstens 5 mm zerkleinert.



Abb.2. Der zum Zerkleinern der harten Ofensaustücke verwendete Stahlmörser.

1 kg der so hergestellten Probe wurde in einem 2-Liter-Rundkolben portionsweise mit 1,5 Ltr. Salzsäure 1 : 1 übergossen. Die entweichenden Gase zeigten die Anwesenheit von Schwefel und Phosphor in der Probe an. Nach Abklingen der ersten stürmischen Reaktion wurde 24 Stunden gerückflußt und mit der Saugflasche abfiltriert. Der Rückstand wurde nun mit 1,5 Ltr. konzentrierter Salzsäure übergossen und 48 Stunden gerückflußt und ebenfalls abfiltriert. Dieser Lösungsversuch wurde im ganzen noch zweimal wiederholt.

Daraufhin wurde der Rückstand 48 Stunden mit Salpetersäure 1 : 1 gerückflußt und ebenfalls abfiltriert. Der nach dem Rückfließen mit Salpetersäure noch verbleibende Rückstand wurde 48 Stunden mit Königswasser gerückflußt, abfiltriert und das Filtrat sowie das Filtrat des Salpetersäureaufschlusses zur Trockene eingedampft und mit Salzsäure 1 : 1 aufgenommen. Alle vereinigten Filtrate wurden auf ca 2 Ltr. eingeeengt (ein weiteres Einengen war wegen der großen Eisenkonzentration nicht möglich) und in einen Polyäthylen-Eimer (20 Ltr.) eingefüllt.

3.3 Fällung der Schwefelwasserstoffgruppen-Metalle.

Die im Kunststoffeimer befindliche Lösung wurde mit destilliertem Wasser auf ca 16 Ltr. verdünnt (nach dem Verdünnen betrug die Salzsäurekonzentration noch ungefähr 3 %, also rund 1 n). Während des Verdünnens wurde mit dem Einleiten von Schwefelwasserstoff begonnen; dieses Einleiten wurde nach Beendigung des Verdünnens

fortgesetzt. Die Einleitungsgeschwindigkeit betrug ca 3 Blasen pro Sekunde. Zwischen Schwefelwasserstoffentwicklungsgefäß (Kipp'scher Apparat) und Kunststoffeimer wurde eine Waschflasche mit einer 10 %-igen Natriumsulfid-Lösung eingeschaltet, um evtl. mitgerissene Eisen- oder Schwermetallspuren fernzuhalten.

Alle 2 Tage wurde in dieser Weise etwa 8 Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach dem Einleiten wurde der Kunststoffeimer jedesmal luftdicht verschlossen. Die gesamte Einleitungsdauer betrug mindestens 6 Wochen.

Nach 6 Wochen wurden die Sulfide, die mit reichlich Schwefel ausgefallen waren, abfiltriert, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen, getrocknet und auf Radioaktivität untersucht. Es zeigte sich, daß bei den getrockneten Sulfiden + mitgefallenem Schwefel (im Durchschnitt betrug die Menge ca 100 g) keine Radioaktivität nachzuweisen war.

Sämtliche Messungen wurden mit dem Strahlungsmeßgerät FH 49 mit automatischem Probenwechsel und Zeitdrucker ausgeführt.⁺⁾ Das Gerät besitzt einen Glockenzähler mit dünnem Glimmerfenster als Meßsonde. Gemessen wurde bei den Proben die β -Strahlung.

⁺⁾ Für die zahlreichen Messungen sei besonders Herrn Dr.G.Zeitler und ferner Herrn Dipl.-Chemiker Pius Menge gedankt.

Die Sulfide wurden nun in einem Quarzrohr in einer Wasserstoffatmosphäre und bei Rotglut zu den Metallen reduziert. Der mitangefallene Schwefel wurde zu Schwefelwasserstoff reduziert und am Ende des Quarzrohres zu Schwefeldioxyd und Wasser verbrannt.

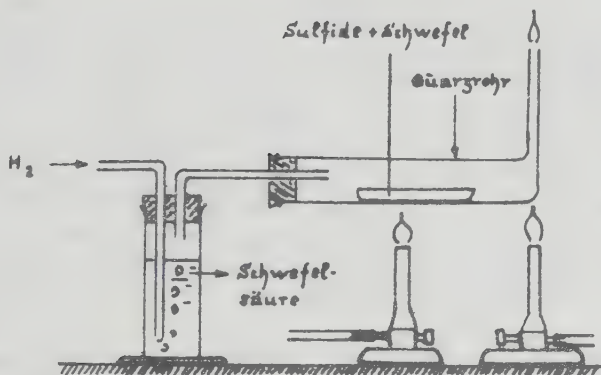


Abb.3. Schematische Darstellung der zur Reduktion der Sulfide verwendeten Apparatur.

Der besseren Übersicht wegen wurden diese, wie auch die folgenden Operationen in einem Trennschema zusammengestellt. (siehe Trennschema Nr.1 Seite 14). Die stark ausgezogenen Pfeile bezeichnen dabei jeweils den Verbleib der Hauptmenge der radioaktiven Substanz. Von den Metallen, die durch Reduktion im Wasserstoffstrom erhalten worden waren, wurde ein Röntgenfluoreszenzspektrum aufgenommen. Als Hauptbestandteile ergaben sich dabei Eisen und Kupfer, als Neben-

bestandteile wurden Mangan, Kobalt, Nickel, Molybdän, Zinn und sehr geringe Mengen Silber gefunden. Unsicher war die Anwesenheit der Platinmetalle.

3.4 Versuche zur Abtrennung des Eisens von den Schwefelwasserstoff-Metallen.

Von diesen angefallenen Metallen der Schwefelwasserstoff-Gruppe mußte zunächst versucht werden, das Eisen abzutrennen. Die Metalle wurden in Königswasser gelöst, (dabei blieb ein geringer Rückstand von ca 150 mg übrig, der etwa 10 % der Radioaktivität zurückhielt) das Filtrat zur Trockne eingedampft und mit Salzsäure 1:1 wieder aufgenommen. Daraufhin wurde das Eisen mit Ammoniak gefällt. (Siehe Trennschema Nr.1 Seite 14.) Das Filtrat A war blau gefärbt, zeigte also die Anwesenheit von Kupfer an.

Die Hydroxyde wurden bei 110° getrocknet und nicht gegläht, um sie leichter wieder in Salzsäure lösen zu können. Ihre Messung ergab eine Aktivität von 750 Impulse/Std. (von nun an abgekürzt: I/h).

Die bekannte Tatsache der Mitfällung von radioaktiven Substanzen mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wurde hier bestätigt.

Nach dem Lösen der Hydroxyde in Salzsäure 1:1 und unter Verdünnen auf eine etwa 3 %-ige Salzsäure wurde wieder eine Schwefelwasserstoff-Fällung durchgeführt. Die Einleitungsdauer betrug insgesamt 48 Stunden. Die mit viel Schwefel ausgefallenen Sulfide wurden abfiltriert und nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom zu den Metallen reduziert. Ihre Messung ergab eine Radioaktivität von 50 I/h.

Das Filtrat B der Schwefelwasserstoff-Fällung (siehe Trennschema Nr.1 Seite 14) wurde ammoniakalisch gemacht und mit farblosem Ammonsulfid versetzt. Nach zwei Tagen wurden die Sulfide, die ebenfalls mit viel Schwefel ausgefallen waren, abfiltriert, getrocknet und im Wasserstoffstrom zu den Metallen reduziert. Die erhaltenen Metalle zeigten eine Radioaktivität von 700 I/h.

Das bei der ersten Abtrennung des Eisens erhaltene Filtrat A (Trennschema Nr.1 Seite 14) wurde mit farblosem Ammonsulfid versetzt und anschließend angesäuert. Die Sulfide, hauptsächlich aus Kupfersulfid bestehend, wurden abfiltriert, getrocknet und im Wasserstoffstrom reduziert. Die Metalle ergaben bei ihrer Messung eine schwache Radioaktivität von 100 I/h.

Als Ergebnis dieses ersten Versuches zur Abtrennung des Eisens von den übrigen Metallen läßt sich kurz zusammenfassen:

Die radioaktive, unbekannte Substanz bildet schwer ein Sulfid in saurer Lösung. (Beträgt z.B. die Einleitungsdauer des Schwefelwasserstoffes bei der ersten Fällung der Schwefelwasserstoff-Metalle nicht 6 Wochen sondern nur 14 Tage, so erweisen sich die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe als inaktiv).

Die aktive Substanz verteilt sich mehr oder weniger auf die einzelnen Trennungswege.

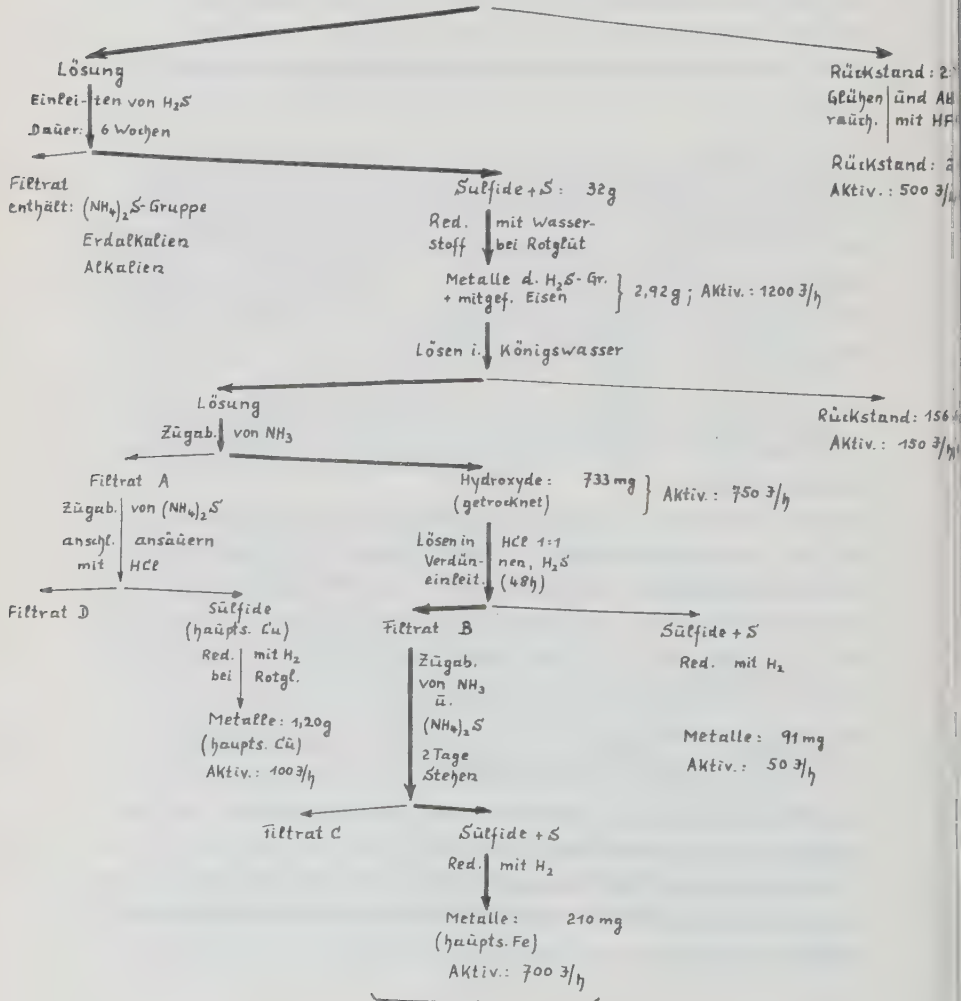
Bestätigt wird die Tatsache, daß Eisenhydroxyd radioaktive Substanzen stark mitreißt.

Die klassischen Methoden der Analyse (Fällungsreaktionen) schienen nach diesen Ergebnissen wenig erfolgversprechend zu sein.

Trennschema Nr. 1

1 kg zerkleinerte Ofensau

Aufschluß mit HCl , HNO_3 und Königswasser



Fortsetzung im Trennschema N. 2, S.

Anmerk.: Stark ausgezogen.

Pfeile = Hauptmenge der aktiv. Substanz

Ein beträchtlicher Teil Kieselsäure wird beim Aufschluß der Ofensau gelöst und fällt später als Rückstand zusammen mit anderen unlöslichen Substanzen an. An diesen Rückstand wird ein Teil der radioaktiven Substanz adsorptiv stark gebunden.

Wie aus dem Trennschema Nr.1 zu ersehen ist, standen uns nach den ersten Eisenabtrennungsversuchen 210 mg Metalle (hauptsächlich Eisen) zur Verfügung, die eine Radioaktivität von 700 I/h besaßen.

Diese 210 mg Metalle (siehe Trennschema Nr.2 Seite 24) wurden in konzentrierter Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gelöst. Zu dieser Lösung wurden ein paar Tropfen einer 10 %-igen Silbernitratlösung zugesetzt. Aus der vorliegenden salzsauren Lösung fiel das zugesetzte Silber sofort wieder als Silberchlorid aus.

Dieser Silberzusatz geschah aus zwei Gründen:

- a) Das zugesetzte Silber konnte leicht wieder abgetrennt werden,
- b) es konnte die Frage geklärt werden, ob die unbekannte radioaktive Substanz ein schwer lösliches Chlorid bildet, denn wenn die gesamte Radioaktivität bei dem gefällten Chlorid aufgetreten wäre, hätte die zunächst einmal angenommene Bildung eines schwer löslichen Chlorids der unbekannten radioaktiven Substanz weiter untersucht werden können.

Es zeigte sich aber, daß die ausgefallene Menge von 22,6 mg Silberchlorid nur einen Bruchteil der zu erwartenden Radioaktivität besaß. Es schien sich also wieder nur um einen Mitreißeffekt gehandelt zu haben.

Dieses ausgefällte Silberchlorid behielt auch nach zweimaliger Umfällung mit Ammoniak eine Aktivität von rund 180 I/h.

Aus den bisherigen Ergebnissen ergaben sich zunächst einmal zwei Fragen:

- 1) War das Mitfällern der radioaktiven Substanz mit dem Eisenhydroxyd ein Zeichen dafür, daß die radioaktive Substanz zum Eisen gehört (mit dem Eisen nahe verwandt ist) oder handelt es sich um einen reinen Mitreißeffekt?
- 2) War das Auftreten von radioaktivem Silberchlorid ebenfalls ein reiner Mitreißeffekt?

Wie an späterer Stelle noch erwähnt werden wird (siehe Seite 77 im theoretischen Teil) können durch den reinen Mitreißeffekt selbst trägerlose ("gewichtslose") Isotope durch Adsorption an Niederschlägen gewonnen werden.

3.5 Die Abtrennung des Eisens von den Schwefelwasserstoff-Metallen durch Extraktion mit Methylisobutylketon.

Um die Frage, ob das Mitfällern radioaktiver Substanz mit dem Eisenhydroxyd ein reiner Mitreißeffekt ist, zu klären, mußte in unserem Falle ein Weg gefunden werden, das in großem Überschuß vorhandene Eisen von der geringen Menge radioaktiver Substanz ohne Fällung abtrennen zu können.

In salzsauren Lösungen von Eisen(III)-Chlorid liegen Komplexe Chloroferrate-(III) vor, die in Äther leichter löslich sind als in der salzsauren Lösung. Man kann das Eisen auf diese Weise "ausäthern". ¹²⁾ Allerdings

ist nach diesem Verfahren eine quantitative Abtrennung des Eisens erst nach mehreren Extraktionen möglich. Weit geeigneter schien die Methode der Extraktion des Eisens mit Methylisobutylketon (2-Methyl-Pentanon(4)) nach Arbeiten von W.Doll und H.Specker ¹³⁾ sowie von E.Bankmann und H.Specker ¹⁴⁾ zu sein. Demnach ergeben sich bei höheren Ketonen im Vergleich zu den bekannten Ätherverfahren bei der Extraktion des Eisens aus salzsauren Lösungen erheblich größere Verteilungskoeffizienten. Im theoretischen Teil (Seite 85) wird noch etwas näher auf diese Methode eingegangen werden.

Es trat hier allerdings die Frage auf, wie sich radioaktive Elemente bei der Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln verhalten im besonderen dann, wenn sich ihre Konzentrationen von denen der sie begleitenden, in makroskopischer Menge vorliegenden, Elemente (hier z.B. dem Eisen) um viele Zehnerpotenzen unterscheiden. Eine eingehendere Erörterung dieses Problems folgt ebenfalls im theoretischen Teil. (Seite 82)

Die nach der Fällung und Abtrennung des radioaktiven Silberchlorids verbleibende aktive Lösung, die zum größten Teil Eisen gelöst enthielt, diente zu einem Abtrennungsversuch des Eisens mit Methylisobutylketon (siehe Trennschema Nr. 2 Seite 24).

Diese salzsaure Lösung wurde zunächst mit Ammoniak versetzt und durch Ammonsulfidzusatz wurden die Sulfide gefällt, abfiltriert, getrocknet und im Wasserstoffstrom zu den Metallen reduziert (Hauptbestandteil Eisen). Daraufhin wurde ihre Aktivität gemessen, um bei der anschließenden Extraktion des Eisens von einer definierten Aktivitätsmenge ausgehen zu können. Die 203 mg Metalle zeigten eine Aktivität von 400 I/h.

Nach dem Lösen der Metalle in konzentrierter Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure wurde noch so viel konzentrierte Salzsäure zugesetzt, bis die Lösung 7 normal an Salzsäure war (beim Lösen der Metalle in der Siedehitze stellt sich das azeotrope Gemisch der Salzsäure von rund 21 % ein). Bei einer 7 normalen Salzsäurekonzentration erreicht der Verteilungskoeffizient K des Fe^{3+} -Ions zwischen der Salzsäure- und der Ketonphase ein Maximum.

Die Verteilung des Eisens zwischen Keton- und Salzsäurephase stellt sich sehr schnell ein, wenn ein Gemisch aus Methylisobutylketon und Amylacetat 2:1 verwendet wird, da das Amylacetat ein Schäumen der Ketonphase verhindert. ¹³⁾ Die Volumina der salzsauren Eisenlösung und des Keton-Amylacetatgemisches sollen gleich groß sein.

Nach dem Ausschütteln des Eisens wurde die Salzsäurephase weitgehend eingeengt, mit Ammoniak ammoniakalisch gemacht und farbloses Ammonsulfid zugesetzt. Die nach einigen Stunden abfiltrierten und anschließend getrockneten Sulfide wurden im Wasserstoffstrom reduziert. Diese rund 20 mg Metalle zeigten eine Aktivität von 350 I/h.

Aus der Ketonphase läßt sich das Eisen mit Wasser wieder rückschütteln. ¹³⁾ Dieses ausgeschüttelte Eisen wurde mit Ammoniak gefällt, abfiltriert und geglüht. Es zeigte keine Radioaktivität.

Die Extraktion mit Methylisobutylketon stellte also eine brauchbare Methode dar, große Mengen Eisen von der unbekannten radioaktiven Substanz abzutrennen.

Wie im theoretischen Teil noch gezeigt werden wird, (Seite 87), stellt die Papierchromatographie eine überragende Methode dar, radioaktive Substanzen in kleinsten Mengen von größeren Mengen Begleitsubstanzen abzutrennen. Die Papierchromatographie ist jedoch im allgemeinen eine Methode, die es zumeist nur gestattet, kleinste Mengen präparativ zu trennen. (Mikrogramm-Mengen) Da in unserem Falle aber Milligramm-Mengen getrennt werden sollten, mußte eine papierchromatographische Methode gefunden werden, mit deren Hilfe größere Mengen getrennt werden können.

Die Zircular-Papierchromatographie nach Giri schien hierfür geeignet zu sein, denn diese Methode sollte eine Klärung der Frage erbringen, ob das Auftreten von Radioaktivität beim ausgefällten Silberchlorid genauso wie bei der Eisenhydroxydfällung ebenfalls ein reiner Mitreißeffekt war.

3.6 Anwendung der Zircular-Papierchromatographie nach Giri.

K.V.Giri beschrieb eine Methode ¹⁵⁾, mit deren Hilfe er 100 mg - Mengen von verschiedenen Zuckern und Aminosäuren getrennt hatte. Er nannte diese Methode: "Filter-Pack-Methode."

Hierbei handelt es sich um ein modifiziertes Zirkular-Papierchromatographie-Verfahren, das kurz beschrieben werden soll.

Zwischen 2 quadratische Glasplatten von 40 x 40 cm Kantenlänge (Dicke: 7 mm), die beide genau in der Mitte ein Loch von 7 mm Durchmesser haben, werden bis zu 5 Chromatographie-Papiere gelegt. Die Glasplatten mit den eingelegten Chromatographie-Papieren werden mittels 4 Klemmen festgeschraubt. Die Substanzlösung wird vor dem Einlegen der Papiere zwischen die Glasplatten genau auf die Mitte der Chromatographie-Papiere aufgetragen, wobei ein Startfleck von etwa 5 cm Durchmesser entsteht. Nach dem Einlegen der Papiere und Festschrauben wird mit einem gespitzten Glasstab durch die Löcher der Glasplatten ein Loch durch die Chromatographie-Papiere gebohrt und durch dieses Loch ein etwa 7 cm langes Papierröllchen gesteckt, das durch die Glasplatten in ein kleines Becherglas reicht, das mit dem Laufmittel gefüllt ist. Das Becherglas steht in der Mitte einer Glasschüssel mit plan-geschliffenem Rand, auf dem die festgeschraubten Glasplatten mit den eingelegten Papieren aufliegen. Das Laufmittel steigt mittels des Papierröchlens hoch und entwickelt das Chromatogramm vom Startfleck her.

Durchschnittlich betragen die Laufzeiten der Chromatogramme 20 Stunden.

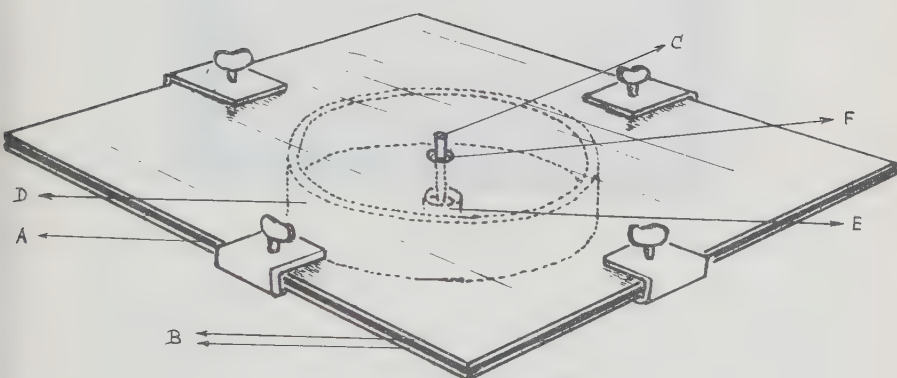


Abb.4. Zirkularpapierchromatographie nach Giri.

A: Chromatographiepapier ("FilterPack").

B: Glasplatten.

C: Papierröllchen.

D: Schale mit plangeschliffenem Rand.

E: Schale mit Laufmittel.

F: Loch in beiden Glasplatten.

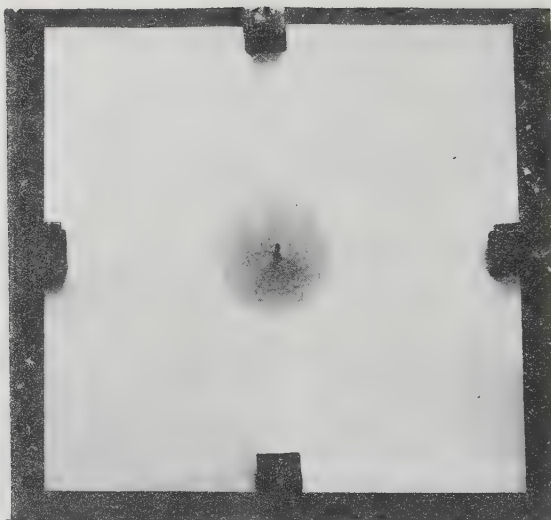


Abb.5. Laufendes Chromatogramm.

Die einzelnen, durch diese Methode getrennten Substanzen erscheinen nach dem Laufprozeß und dem Entwickeln als konzentrische Kreise um den Startfleck. (Es zeigte sich später, daß infolge der Papierfaserung keine konzentrischen Kreise, sondern konzentrische Ellipsen erhalten wurden, deren Achsenverhältnis etwa 10:9 war.) Mit Hilfe dieser Methode wurden alle chromatographischen Trennungen in dieser Arbeit durchgeführt.

Der Autor benutzte zum Auftragen der zu trennenden Lösungen eine Pipette. Wir verwendeten anfangs eine Pipette, die in einem etwas größeren Quarzrohr steckte und mit einer Heizspirale von außen auf eine bestimmte Temperatur gebracht werden konnte. Am oberen Ende der Pipette war ein Gummischlauch mit einer Schraubklemme

befestigt, um den Zulauf der Lösung auf das Papier regeln zu können. Später erwiesen sich jedoch Schmelzpunktsröhrchen als besser.

Das gefundene radioaktive Silberchlorid wurde zusammen mit Quecksilber, Thallium, Silber und Blei, also den Elementen, die schwerlösliche Chloride bilden, chromatographiert.

Zu diesem Zweck wurde das radioaktive AgCl in einem ml eines Gemisches aus 20 %-igem $\text{NH}_4\text{-SCN}$ und $(\text{NH}_4)\text{-Acetat}$ 1:1 gelöst und zusammen mit je 5 mg Ag, Pb, Hg und Tl (als Acetat) chromatographiert. Es wurden 4 Chromatographie-Papiere übereinander verwendet. (Filter-Pack).

Tab.1. R_f -Werte der Elemente, die ein schwerlösliches Chlorid bilden.

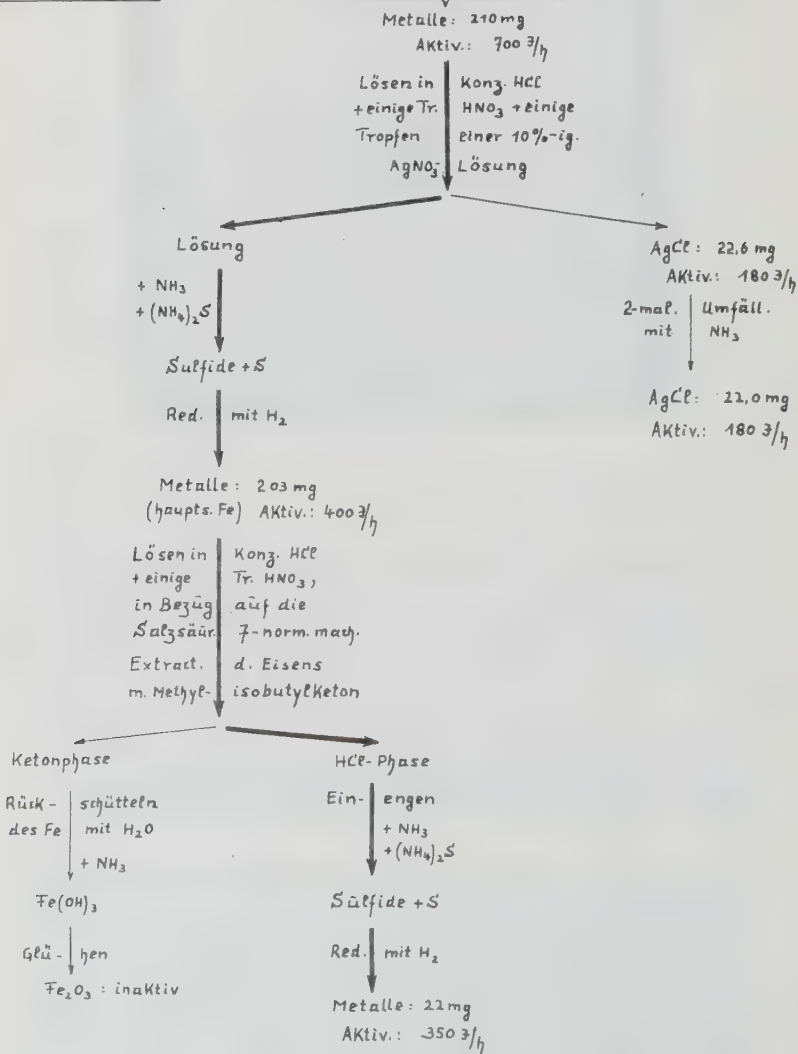
Laufmittel	Laufzeit	R_f -Werte	Entw.	Farbe
10 % $(\text{NH}_4)\text{-Acetat}$	8 ^h	Hg 0,32 - 0,38	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	grauschw.
	9 ^h	Tl 0,44 - 0,51	"	dunkelgr.
	8 ^h	Ag 0,65 - 0,76	"	blauschw.
	8 ^h	Pb 0,90 - 0,95	"	grauschw.

Anm. $R_f\text{-Wert} = \frac{\text{Wanderstrecke der Substanz}}{\text{Wanderstrecke des Laufmittels}}$

Nach der Entwicklung wurden die Zonen ausgeschnitten und die Silber- sowie die Bleizone im Porzellantiegel bis auf einen geringen Rest, der als Träger diente, verascht. Die Thalliumzone wurde mit halbkonzentrierter Salzsäure eluiert, das Eluat eingedampft und die Quecksilberzone mit Königswasser gekocht (um das Papier zu zerstören) und anschließend ganz vorsichtig zur Trockne eingedampft. Die Untersuchung aller vier Proben ergab keine Radioaktivität.

Trennschema Nr. 2

Fortsetzung von Trennsch. Nr. 1



Anm. Stark züsgezogene Pfeile = Hauptm. d. aktiv. Sübst.

Dagegen zeigte das veraschte Chromatographie-Papier vom Startfleck bis zur 1.Zone (Quecksilber) eine schwache Radioaktivität von knapp 100 I/h.

Mit Hilfe der Papierchromatographie konnte somit das Auftreten von radioaktivem Silberchlorid (siehe Trennschema Nr.2) als ein reiner Mitreißeffekt gedeutet werden. Außerdem konnte festgestellt werden, daß die unbekannte radioaktive Substanz kein schwer lösliches Chlorid bildet.

Es stand nun folgendes fest: Die unbekannte radioaktive Substanz läßt sich durch Extraktion mit Methylisobutylketon vom Eisen trennen. (Das Mitfällen mit dem Eisenhydroxyd ist ein reiner Mitreißeffekt).

Die unbekannte radioaktive Substanz bildet kein schwer lösliches Chlorid (papierchromatographische Trennung von den Elementen, die ein schwer lösliches Chlorid bilden). Das Auftreten von radioaktivem Silberchlorid ist ebenfalls ein reiner Mitreißeffekt.

Bei der Aufarbeitung einer zweiten Offensau wurden die bisher gesammelten Erfahrungen bei weiteren Trennversuchen angewendet. Genau wie bei der ersten Trennreihe wurde 1 kg zerkleinerte Offensau mit Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser gelöst (der Rückstand erwies sich nur als sehr schwach radioaktiv und wurde deshalb nicht weiter aufgearbeitet). Durch eine ebenfalls sechswöchige Schwefelwasserstoff-Fällung wurden zunächst die Sulfide der Schwefelwasserstoff-Gruppe gewonnen. Diese wurden abfiltriert, getrocknet und zusammen mit dem ausgefallenen Schwefel im Wasserstoffstrom zu den Metallen reduziert. Diese 3,37 g Metalle besaßen eine Radioaktivität von 2200 I/h (vergleiche hierzu das Trennschema Nr.3 Seite 27).

Die Metalle wurden im Königswasser gelöst, die Lösung eingedampft und mit 7 n-Salzsäure wieder aufgenommen. Es blieb ein Rückstand von 2,14 g (meist Kieselsäure) übrig mit einer Radioaktivität von 430 I/h. Aus dem Filtrat wurde das Eisen mit Methylisobutylketon extrahiert. Dieses Eisen wurde mit Wasser aus der Ketorphase rückgeschüttelt, mit Ammoniak gefällt, das Eisenoxyd abfiltriert und geglüht. Es zeigte keine Radioaktivität.

Die Salzsäure-Phase wurde weitgehend eingeengt, mit Ammoniak und farblosem Ammonsulfid versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Die abfiltrierten Sulfide wurden getrocknet und im Wasserstoffstrom reduziert. Die erhaltenen 613 mg Metalle zeigten eine Radioaktivität von 2200 I/h.

Da die anfangs gewonnenen Metalle der Schwefelwasserstoff-Gruppe (3,37 g) die gleiche Aktivität besaßen, deutete dieser Befund auf die Tatsache der Selbstabsorption bei größeren Substanzmengen hin, auf die im theoretischen Teil noch näher hingewiesen werden wird (Seite 70).

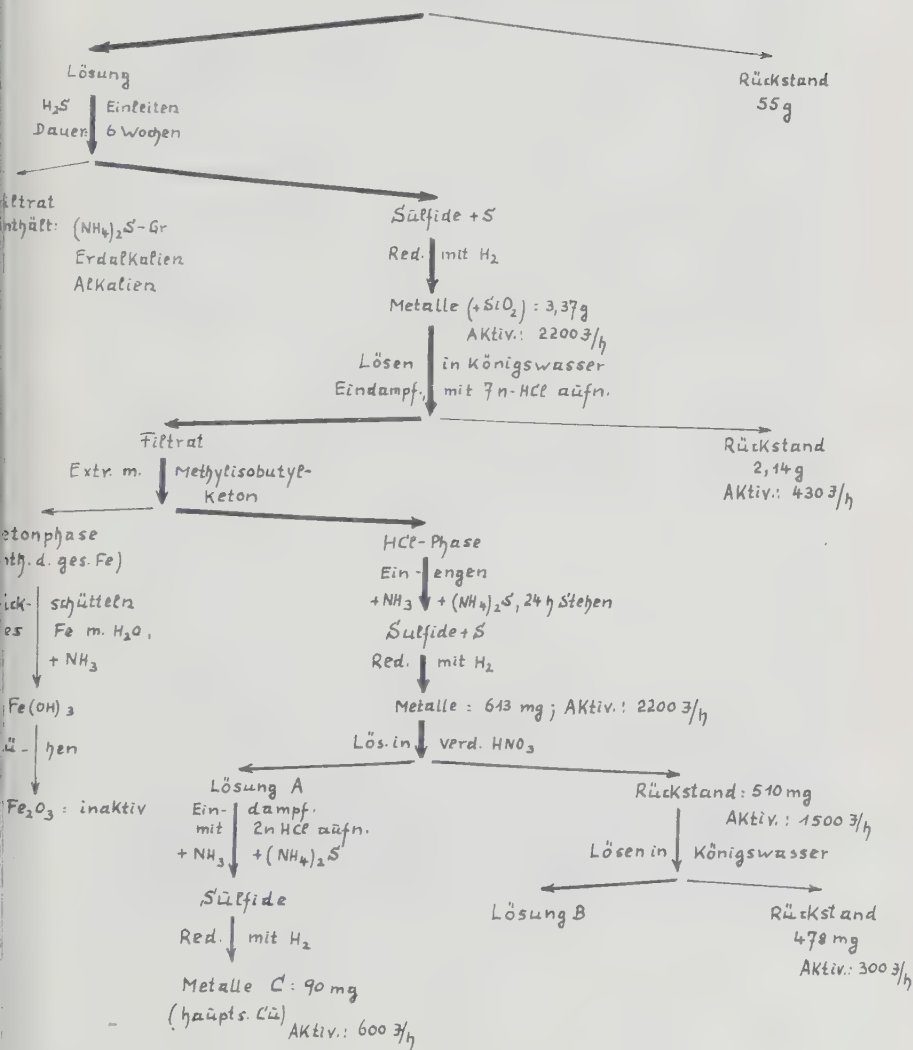
Bei einer zunächst angenommenen Edelkeit der unbekannten radioaktiven Substanz sollte das Lösen der Metalle mit verdünnter Salpetersäure eine Trennung herbeiführen.

Die 613 mg Metalle wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst. Dabei blieb ein Rückstand von 510 mg mit einer Radioaktivität von 1500 I/h (siehe Trennschema Nr.3 Seite 27). Dieser Rückstand wurde in Königswasser gelöst, wobei wieder ein Rückstand von rund 480 mg mit einer Aktivität von 300 I/h zurückblieb. Lösung B (Trennschema Nr.3) mußte demnach eine Aktivität von rund 1200 I/h enthalten.

Trennschema Nr. 3

1 kg zerkleinerte Ofensau

Aufschluß mit HCl, HNO₃ und Königswasser



Beim Lösen der 613 mg Metalle in verdünnter Salpetersäure wurde die Lösung A gewonnen (Trennschema Nr.3). Diese wurde eingedampft, mit 2 n-Salzsäure aufgenommen und mit Ammoniak und farblosem Ammonsulfid wurden die Metalle wieder als Sulfide gefällt. Im Wasserstoffstrom wurden sie anschließend zu den Metallen reduziert. Sie ergaben eine Aktivität von 600 I/h. Der Hauptbestandteil dieser Metalle war Kupfer.

Wie aus dem Trennschema Nr.3 eindeutig hervorgeht, führten diese Trennungsversuche zu keinem Erfolg, denn die radioaktive Substanz verteilte sich mehr oder weniger auf alle Trennungswege.

Die rein klassischen Trennungsmethoden schienen demnach zur weiteren Identifizierung der unbekannten radioaktiven Substanz unbrauchbar zu sein.

Es mußte der einmal eingeschlagene Weg der papierchromatographischen Trennung, der bei der Deutung des aufgetretenen radioaktiven Silberchlorids als Mitreißeffekt erfolgreich war, weiterbeschritten werden.

3.7 Die papierchromatographische "Ausschlußmethode."

Bei der Papierchromatographie des aufgetretenen radioaktiven Silberchlorids zeigte das Papier vom Startfleck bis zur ersten Zone eine geringe Radioaktivität. Es mußte demnach möglich sein, mit einem geeigneten Laufmittel den R_F -Wert der unbekannten radioaktiven Substanz zu ermitteln und zwar auf folgende Weise:

In die Mitte von 5 übereinanderliegenden Chromatographiepapieren wird eine, die unbekannte radioaktive Substanz enthaltende Lösung, nach dem Einengen auf ca 5 ml aufgetragen. (Hier wie auch später wurde immer eine stark salzsaure Lösung verwendet, damit stets dieselben Bedingungen, nämlich Bildung von Chlorokomplexen, bei der Chromatographie erfüllt wurden.) Mit einem bestimmten Laufmittel wird nach der bereits erwähnten "Filterpackmethode" chromatographiert. Nachdem die Laufmittelfront bis nahe an den Rand gelaufen ist, werden, nach der Markierung der Laufmittelfront mit einem Bleistift, die Chromatographiepapiere getrocknet. (Da die Papiere übereinander liegen bleiben, braucht natürlich nur die Laufmittelfront des obersten Papiere markiert zu werden.)

Nun werden die übereinanderliegenden Chromatographiepapiere in konzentrische Zonen mit einer Zonenbreite von 1 cm eingeteilt. Da das Laufmittel wegen der Papierfaserung sich nicht kreisförmig ausbreitet sondern schwach elliptisch, erfolgte in unserem Falle die Einteilung des Chromatogrammes in Zonen mit einem Zirkel, der auf eine Breite von 1 cm fest eingestellt wurde. Von der Laufmittelfront wurden nach innen zum Startfleck zu durch einfaches Umfahren des Chromatogramms mit dem Zirkel die Zonen gezeichnet, wobei die elliptische Laufmittelfront als Ausgangsellipse diente. Daraufhin wurden die R_f -Werte der einzelnen Zonen bestimmt und zwar jeweils in zwei Richtungen, nämlich in Richtung der großen und in Richtung der kleinen Halbachse. Der Mittelpunkt der Zonen diente als Bezugspunkt für die R_f -Wertbestimmung. In der folgenden Abbildung ist die R_f -Wertermittlung der einzelnen Zonen schematisch dargestellt.

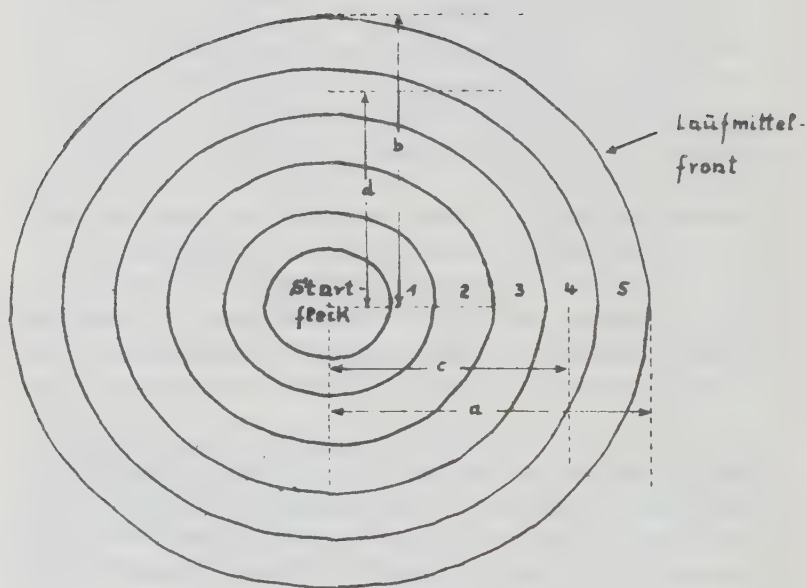


Abb.5. Bestimmung der R_f -Werte der Zonen eines elliptisch'gelaufenen Chromatogrammes.

Beispiel: R_f -Wert der Zone 4

$$R_{f,a} = \frac{c}{a} ; \quad R_{f,b} = \frac{d}{b} ;$$

$$R_{f,4} = \frac{R_{f,a} + R_{f,b}}{2}$$

Das arithmetische Mittel der in den beiden Halbachsenrichtungen bestimmten R_f -Werte wurde für die spätere graphische Darstellung verwendet.

Schneidet man nun die einzelnen Zonen mit einer Rasierklinge aus, verascht sie getrennt (wobei natürlich nicht vollständig verascht werden darf, sondern eine kleine Aschenmenge als Trägersubstanz übrig bleiben muß) und mißt ihre jeweilige Radioaktivität, so kann in einer graphischen Darstellung, bei der die R_f -Werte der einzelnen Zonen gegen ihre Aktivität aufgetragen werden, das Maximum der Aktivität und somit auch der R_f -Wert der unbekannten radioaktiven Substanz bestimmt werden.

Anmerkung:

Bei der geringen Radioaktivität, mit der wir es in unserem Falle zu tun hatten, entfielen die weit einfacheren Methoden, mit deren Hilfe man die Lage einer radioaktiven Substanz auf einem Chromatogramm ermitteln kann, wie z.B. die Autoradiographie oder das Abtasten des Chromatogramms mit einem Zählrohr.

Die Zonen, die die radioaktive Substanz enthalten, werden in konzentrierter Salzsäure gelöst, wobei ein einmaliges Aufkochen genügt. Nach dem Verdünnen mit etwas Wasser wird die Lösung durch Filtration von den Ascheteilchen befreit. Diese radioaktive Lösung kann nach dem Einengen wieder auf Chromatographiepapiere aufgetragen und mit einem neuen Laufmittelsystem chromatographiert werden. In derselben Weise kann der R_f -Wert der radioaktiven Substanz mit diesem neuen Laufmittelsystem bestimmt werden.

Chromatographiert man nun mit denselben Laufmitteln in getrennten Versuchen eine größere Zahl von Elementen und vergleicht deren R_F -Werte mit den R_F -Werten der unbekannten radioaktiven Substanz, so scheiden von Mal zu Mal immer eine Reihe von Elementen aus, deren R_F -Werte sich genügend vom R_F -Wert der zu untersuchenden Substanz unterscheiden.

Die R_F -Werte bekannter radioaktiver Substanzen werden in derselben Weise ermittelt wie dies für die unbekannte radioaktive Substanz beschrieben wurde, die R_F -Werte derjenigen Elemente, die sich farbige auf dem Chromatogramm entwickeln lassen, können durch einfaches Ausmessen der farbigen Zonen bestimmt werden.

Bei der Untersuchung der Ofensau auf Radioaktivität mußte unbedingt mit der Anwesenheit von radioaktiven Elementen der natürlichen Zerfallsreihen gerechnet werden. Die folgenden Untersuchungen richteten sich deshalb zunächst auf Thorium und Uran. Deren R_F -Werte wurden mit verschiedenen Laufmitteln bestimmt und mit den jeweiligen R_F -Werten der zu untersuchenden radioaktiven Substanz verglichen.

Zur Bestimmung des R_F -Wertes der unbekannten radioaktiven Substanz diente eine Lösung, die eine Radioaktivität von 1800 I/h besaß und aus den beiden radioaktiven Komponenten (Metalle C und Lösung B am Ende des Trennschemas Nr.3 Seite 27) hergestellt worden war. Der R_F -Wert wurde in der beschriebenen Weise aus den veraschten Zonen des Chromatogramms bestimmt.

Bestimmung des R_f -Wertes der unbekannten radioaktiven Substanz mit dem

Laufmittel: n-Butanol ges. m. 3 n-Salzsäure.

Laufzeit: 22 Stunden.

Tab.2. R_f -Werte und Radioaktivität der veraschten Zonen des Chromatogramms mit der zu untersuchenden, radioaktiven Substanz.

Zone	$R_{f,a}$	$R_{f,b}$	$R_f = \frac{R_{f,a} + R_{f,b}}{2}$	Aktivität der verascht.Zonen I/h
Start- fleck	-	-	-	-
1	0,21	0,14	0,18	20
2	0,25	0,18	0,22	40
3	0,29	0,22	0,26	60
4	0,33	0,26	0,30	130
5	0,38	0,30	0,34	300
6	0,42	0,35	0,39	550
7	0,46	0,39	0,43	760
8	0,49	0,43	0,46	550
9	0,54	0,48	0,51	50
10	0,58	0,52	0,55	-
11	0,62	0,56	0,59	-
12	0,66	0,61	0,64	-
13	0,69	0,65	0,67	-
14	0,73	0,70	0,71	-
15	0,78	0,74	0,76	-
16	0,82	0,78	0,80	-
17	0,85	0,83	0,84	-
18	0,90	0,88	0,89	-
19	0,94	0,93	0,93	-
20	0,98	0,97	0,97	-

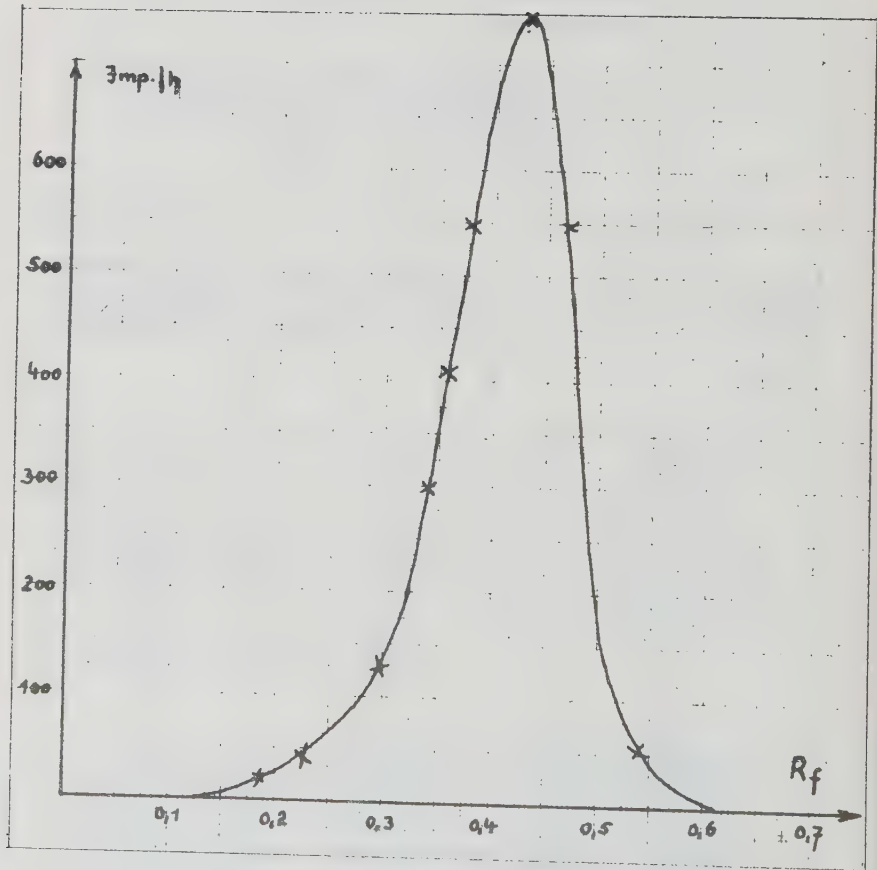


Abb.6. Aktivitätsverteilung der unbekannten radio-
aktiven Substanz in Abhängigkeit vom R_f -Wert.
Laufmittel: n-Butanol ges. mit 3 n-Salzsäure.

3.8 R_f-Wertvergleich der unbekannten radioaktiven Substanz mit Thorium und Uran.

3.8.1 R_f-Wertvergleich mit Thorium.

Mit demselben Laufmittel n-Butanol ges. mit 3 n-Salzsäure wurde die Aktivitätsverteilung und damit der R_f-Wert des Thoriums auf einem Chromatogramm bestimmt.

Eine geringe Menge Thoriumdioxid wurde mit Kaliumbissulfat aufgeschlossen und in Wasser gelöst. Ein Teil dieser Lösung wurde zusammen mit einigen ml konzentrierter Salzsäure weitgehend eingengt und chromatographiert.

Laufmittel: n-Butanol ges. m. 3 n-Salzsäure

Laufzeit: 24 Stunden

Tab.3. R_f-Werte und Radioaktivität der veraschten Zonen eines Chromatogramms mit Thorium.

Zone	R _{f,a}	R _{f,b}	$R_f = \frac{R_{f,a} + R_{f,b}}{2}$	Aktiv.d.verascht.Zonen I/h
Start-fleck	-	-	-	140
1	0,27	0,17	0,22	300
2	0,31	0,22	0,26	415
3	0,35	0,27	0,31	585
4	0,39	0,32	0,35	430
5	0,45	0,38	0,41	145
6	0,51	0,43	0,47	-
7	0,57	0,48	0,52	-
8	0,63	0,54	0,58	-
9	0,69	0,60	0,65	-
10	0,73	0,65	0,69	-
11	0,76	0,70	0,73	-
12	0,80	0,75	0,77	-
13	0,85	0,80	0,82	-
14	0,89	0,86	0,87	-
15	0,93	0,92	0,92	-
16	0,97	0,97	0,97	-

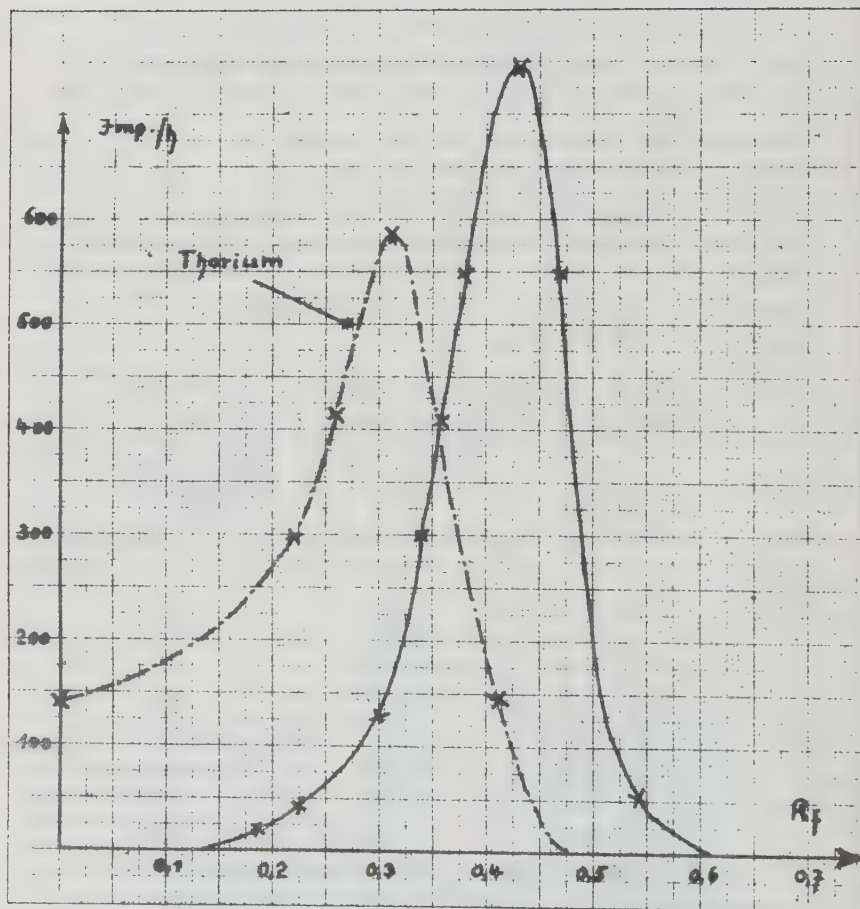


Abb.7. Aktivitätsverteilung von Thorium und der unbekannten radioaktiven Substanz in Abhängigkeit vom R_F -Wert. Laufmittel: n-Butanol ges. mit 3 n-Salzsäure.

Aus der graphischen Darstellung ist ersichtlich, daß die Maxima des Thoriums und der unbekannten radioaktiven Substanz sich in ihren R_f -Werten um ca 0,12 unterscheiden. Es ist also nicht ohne weiteres eine Identität der beiden Substanzen anzunehmen, zumal sich (wie aus anderen Chromatogrammen ersichtlich) andere Elemente in ihren R_f -Werten um Beträge derselben Größenordnung unterscheiden.

So unterscheiden sich z.B. Palladium und Gold nur um 0,06 (vergleiche hierzu Seite 48), Wismut und Tellur um 0,09, Wismut und Platin um 0,11.

Die Untersuchungen mit Thorium wurden hier zunächst abgebrochen, da das Thorium eine starke Verseuchung der Meßapparatur mit Emanation hervorrief.

3.8.2 R_f -Wertvergleich mit Uran.

Nach dem Thorium wurde das Uran mit demselben Laufmittel chromatographiert.

100 mg Uranylнитrat wurden unter Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure in 200 ml Wasser gelöst. 1 ml dieser Lösung wurde zusammen mit ca 5 ml konzentrierter Salzsäure weitgehend eingeengt und auf das Papier aufgetragen. In der bekannten Weise wurden die R_f -Werte der veraschten Zonen bestimmt.

Laufmittel: n-Butanol ges. m. 3 n-Salzsäure

Laufzeit: 20 Stunden.

Tab.4. R_f -Werte und Radioaktivität der veraschten Zonen
eines Chromatogramms mit Uranyl nitrat.

Laufmittel: n-Butanol ges. m. 3 n-Salzsäure

Zone	$R_{f,a}$	$R_{f,b}$	$R_f = \frac{R_{f,a} + R_{f,b}}{2}$	Aktiv.d.ver- ascht.Zonen I/h
Start- fleck	-	-	-	50
1	0,22	0,15	0,18	20
2	0,29	0,22	0,26	50
3	0,35	0,29	0,32	25
4	0,42	0,36	0,39	400
5	0,48	0,43	0,46	530
6	0,54	0,49	0,51	15
7	0,60	0,56	0,58	-
8	0,67	0,63	0,65	-
9	0,73	0,70	0,71	-
10	0,79	0,77	0,78	-
11	0,85	0,83	0,84	-
12	0,91	0,89	0,90	-
13	0,97	0,96	0,96	-

Auch in die folgende graphische Darstellung wurde
die Aktivitätsverteilung der unbekannten radioaktiven
Substanz mit eingezeichnet.

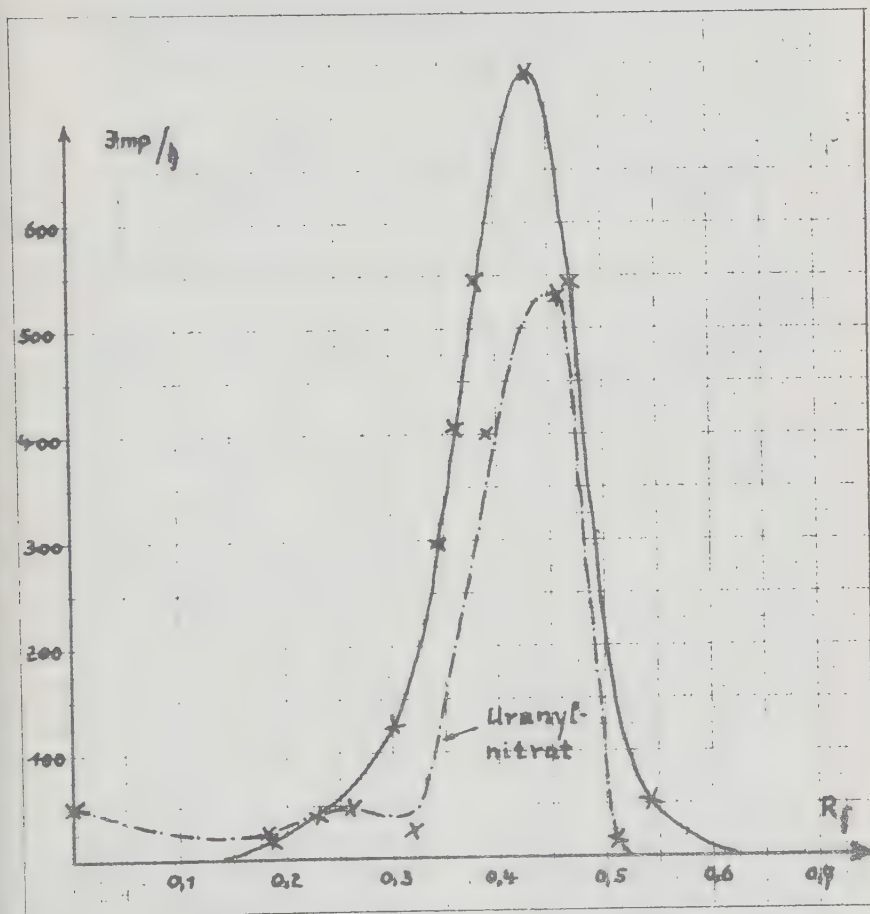


Abb.8. Aktivitätsverteilung von Uranyl nitrat und der unbekannten radioaktiven Substanz in Abhängigkeit vom R_f -Wert.
 Laufmittel: n-Butanol ges. mit 3 n-Salzsäure.

Das Verhalten des Urans und der unbekannten radioaktiven Substanz wurde nun mit weiteren Laufmittelsystemen untersucht. Als nächstes Laufmittel wurde ein Gemisch aus 80 % Äthylalkohol + 20 % 2 n-Salzsäure gewählt.

Die bei der Chromatographie der unbekannten radioaktiven Substanz mit dem Laufmittel n-Butanol ges. m. 3 n-Salzsäure erhaltenen, veraschten Zonen 1 - 9 (siehe Seite 33) wurden (wie bereits beschrieben) in Salzsäure gelöst und mit einem neuen Laufmittel chromatographiert.

Tab.5. R_f -Werte u. Radioaktivität der veraschten Zonen eines Chromatogramms mit der unbekannten radioaktiven Substanz.

Laufmittel: 80 % Äthylalkohol + 20 % 2 n-Salzsäure

Laufzeit: 22 Stunden.

Zone	$R_{f,a}$	$R_{f,b}$	$R_{f,b} = \frac{R_{f,a} + R_{f,b}}{2}$	Aktiv.d.verascht.Zonen I/h
Startfleck	-	-	-	-
1	0,26	0,23	0,24	-
2	0,30	0,26	0,28	30
3	0,35	0,31	0,33	90
4	0,40	0,35	0,37	100
5	0,44	0,39	0,42	170
6	0,49	0,44	0,46	250
7	0,53	0,49	0,51	350
8	0,58	0,54	0,56	330
9	0,62	0,59	0,61	250
10	0,67	0,64	0,65	120
11	0,71	0,69	0,70	20
12	0,76	0,75	0,75	-
13	0,80	0,79	0,79	-
14	0,85	0,84	0,84	-
15	0,90	0,88	0,89	-
16	0,94	0,93	0,93	-
17	0,98	0,97	0,97	-

Das Uran wurde mit demselben Laufmittel chromatographiert. Die Aktivitätsverteilung der veraschten Zonen ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

Tab.6. R_f -Werte und Radioaktivität der veraschten Zonen eines Chromatogramms mit Uranyl nitrat.

Laufmittel: 80 % Äthylalkohol + 20 % 2 n-Salzsäure
 Laufzeit: 22 Stunden.

Zone	$R_{f,a}$	$R_{f,b}$	$R_f = \frac{R_{f,a} + R_{f,b}}{2}$	Aktiv.d.verascht.Zonen I/h
Start- fleck	-	-	-	180
1	0,20	0,16	0,18	40
2	0,26	0,22	0,24	-
3	0,32	0,28	0,30	-
4	0,38	0,34	0,36	-
5	0,43	0,40	0,41	-
6	0,49	0,46	0,47	-
7	0,54	0,52	0,53	-
8	0,60	0,58	0,59	15
9	0,66	0,64	0,65	340
10	0,71	0,70	0,70	530
11	0,77	0,76	0,76	250
12	0,82	0,82	0,82	10
13	0,88	0,88	0,88	-
14	0,95	0,95	0,95	-

In die folgende graphische Darstellung wurde sowohl die Aktivitätsverteilung der zu untersuchenden Substanz wie auch die des Urans in Abhängigkeit von ihren jeweiligen R_f -Werten eingetragen.

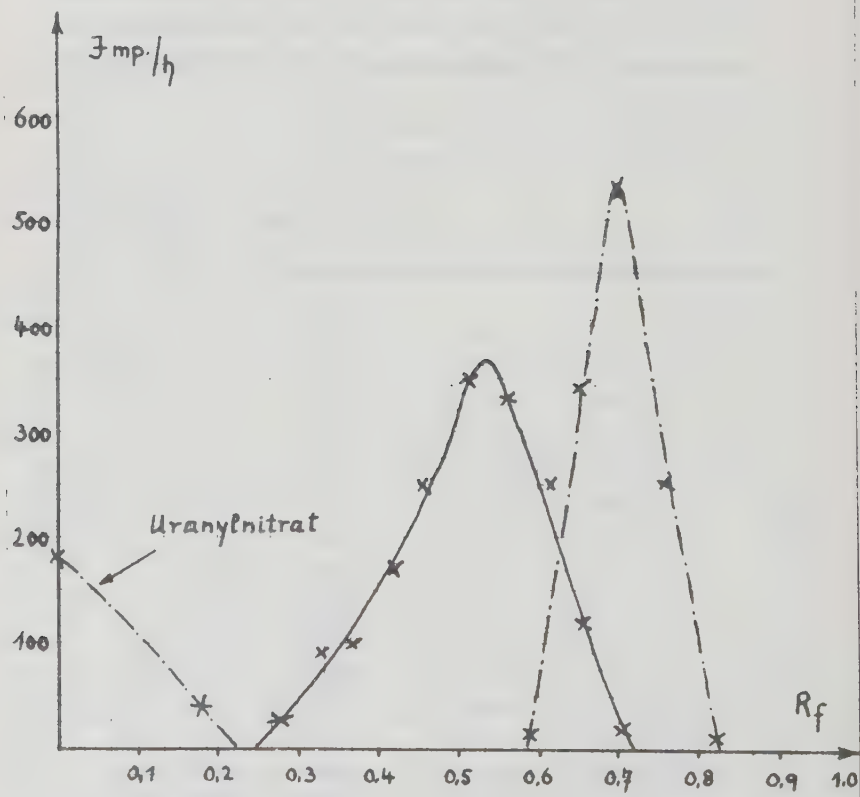


Abb.9. Aktivitätsverteilung von Uranyl nitrat und der unbekannten radioaktiven Substanz in Abhängigkeit vom R_f -Wert. Laufmittel: 80 % Äthylalkohol + 20 % 2 n-Salzsäure.

Wieder wurden die aktiven, veraschten Zonen der zu untersuchenden radioaktiven Substanz (Zone 2 - 11, siehe Seite 40) mit konzentrierter Salzsäure gekocht, abfiltriert, eingeeengt und auf Papier aufgetragen.

Tab.7. R_f -Werte und Radioaktivität der veraschten Zonen eines Chromatogramms mit der unbekannten Substanz.

Laufmittel: Eisessig : Pyridin : konzentrierte Salzsäure = 80 : 6 : 20

Laufzeit: 44 Stunden.

Zone	$R_{f,a}$	$R_{f,b}$	$R_f = \frac{R_{f,a} + R_{f,b}}{2}$	Aktiv.d.verascht.Zonen I/h
Start-fleck	-	-	-	-
1	0,23	0,19	0,21	-
2	0,28	0,24	0,26	-
3	0,33	0,29	0,31	-
4	0,38	0,34	0,36	-
5	0,43	0,39	0,42	-
6	0,47	0,45	0,46	-
7	0,51	0,49	0,50	-
8	0,56	0,53	0,54	-
9	0,61	0,58	0,59	-
10	0,66	0,63	0,64	-
11	0,70	0,68	0,69	-
12	0,75	0,73	0,74	-
13	0,79	0,78	0,78	420
14	0,85	0,83	0,84	500
15	0,89	0,88	0,88	-
16	0,93	0,93	0,93	-
17	0,97	0,97	0,97	-

Mit diesem Laufmittel zeigte Uran in einem anschließend durchgeführten Versuch die in der folgenden Tabelle zusammengestellte Aktivitätsverteilung.

Tab.8. R_f -Werte und Radioaktivität der veraschten Zonen eines Chromatogramms mit Uranylнитрат.

Laufmittel: Eisessig : Pyridin : konz. Salzsäure = 80 : 6 : 20

Laufzeit: 46 Stunden

Zone	$R_{f,a}$	$R_{f,b}$	$R_f = \frac{R_{f,a} + R_{f,b}}{2}$	Aktiv.d.verascht.Zonen I/h
Start-fleck	-	-	-	150
1	0,21	0,14	0,18	220
2	0,28	0,23	0,25	280
3	0,35	0,31	0,33	290
4	0,42	0,37	0,39	210
5	0,48	0,44	0,46	70
6	0,55	0,52	0,53	30
7	0,61	0,59	0,60	30
8	0,67	0,66	0,66	60
9	0,73	0,72	0,72	230
10	0,79	0,79	0,79	550
11	0,85	0,85	0,85	30
12	0,91	0,91	0,91	-
13	0,97	0,97	0,97	-

Beide Aktivitätsverteilungen, nämlich die des Urans und die der unbekannten radioaktiven Substanz, wurden in die folgende graphische Darstellung eingezeichnet.

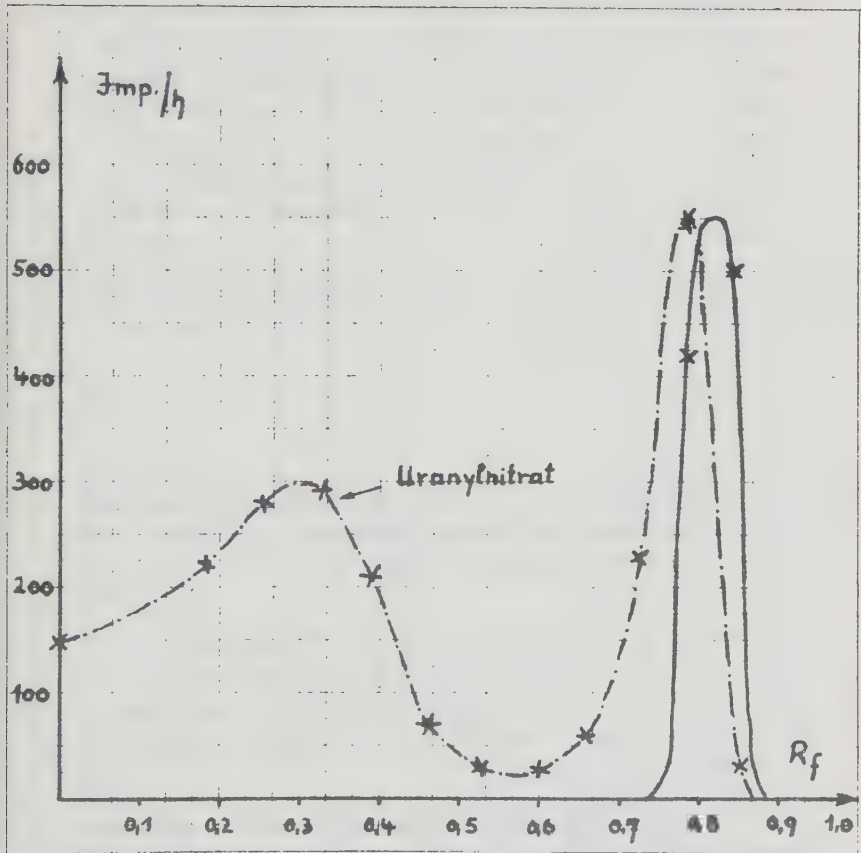


Abb.10. Aktivitätsverteilung von Uranyl nitrat und der unbekannten radioaktiven Substanz in Abhängigkeit vom R_f -Wert.

Laufmittel: Eisessig : Pyridin : konz. Salzsäure = 80 : 6:20

Als Ergebnis dieser drei chromatographischen Vergleiche zwischen Uran und der unbekannten radioaktiven Substanz kann gesagt werden, daß Uran nicht ohne weiteres als identisch mit der unbekannten radioaktiven Substanz anzusehen ist, zumal die Maxima der Aktivität bei der Chromatographie mit dem Laufmittel 80 % Äthylalkohol + 20 % 2 n-Salzsäure (siehe Seite 42) um 0,17 auseinanderliegen. Allerdings liegen die Aktivitätsmaxima bei der Chromatographie mit den beiden anderen Laufmittelsystemen sehr nahe beieinander.

Es erhob sich nun die Frage, welche anderen Elemente noch in dem R_F -Wertbereich der unbekannten radioaktiven Substanz liegen.

3.9 R_F -Wertvergleich der unbekannten radioaktiven Substanz mit den Elementen der Schwefelwasserstoff- und Ammonsulfid-Gruppe.

In getrennten Versuchen wurden die wichtigsten Elemente, d.h. in diesem Falle, die Elemente der Schwefelwasserstoff- und der Ammonsulfid-Gruppe mit denselben drei Laufmittelsystemen chromatographiert und deren R_F -Werte bestimmt.

Die hier verwendeten Komplex-Salze der Platinmetalle wurden durch Glühen bei dunkler Rotglut der Metalle mit der doppelten Menge Natriumchlorid im trockenen Chlor-Strom hergestellt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgelaugt. Beim Eindunsten kristallisierten die Komplexsalze in schönen Kristallen aus.

Als erstes Laufmittel diene n-Butanol gesättigt mit 3 n-Salzsäure.

Tab.9. R_f -Werte der wichtigsten Elemente der Schwefelwasserstoff- und Ammonsulfid-Gruppe.

Laufmittel: n-Butanol ges. m. 3 n-Salzsäure.

Element	Laufzeit	R_f -Werte	Entwick.	Farbe d.Zone nach d. Entw.
Cu	24 Std.	0,37-0,49	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	braun
Bi	14 "	0,66-0,72	"	graubraun
Ni	14 "	0,32-0,43	"	schwarzbraun
Co	18 "	0,34-0,43	"	dunkelbraun
Sn	16 "	0,76-0,90	"	honiggelb
Mo	22 "	0,57-0,75	"	braun
Pd	20 "	0,70-0,77	"	dunkelbraun
Pt	17 "	0,79-0,81	"	rotbraun
Au	16 "	0,77-0,83	"	hellgelb
Fe	17 "	0,70-0,77	"	graublau
Ir	20 "	0,79-0,81	o.Entw.	rotbraun
Te	15 "	0,75-0,80	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	schwarzbraun
Mn	16 "	0,31-0,42	"	fleischfarben
Cr	14 "	0,36-0,45	o.Entw.	grün
Sb	20 "	0,77-0,88	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	orange
Zn	15 "	0,70-0,81	K_3FeCN_6	farblos mit blauem Rand

In die folgende Abbildung wurden die R_f -Werte zusammen mit der Aktivitätsverteilung der zu untersuchenden radioaktiven Substanz eingetragen.

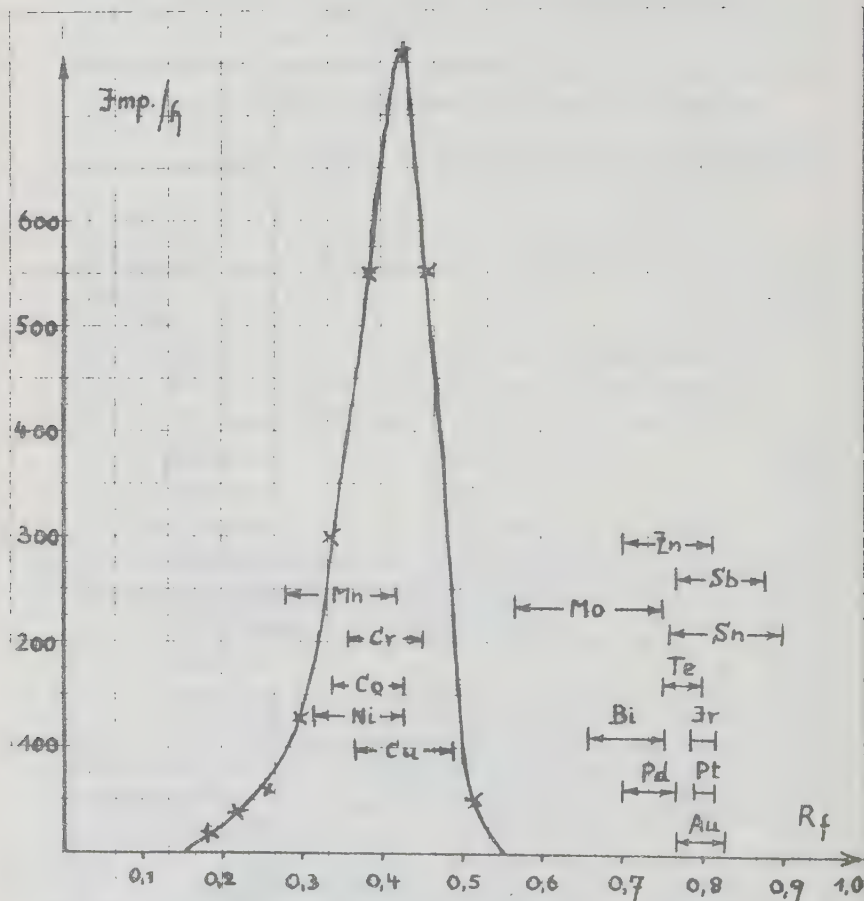


Abb.11. Aktivitätsverteilung der unbekannten radioaktiven Substanz in Abhängigkeit vom R_f -Wert sowie die R_f -Werte der wichtigsten Elemente der Schwefelwasserstoff- und Ammonsulfidgruppe. Laufmittel: n-Butanol ges. mit 3 n-Salzsäure.

Aus der graphischen Darstellung ist ersichtlich, daß nur die Elemente Kupfer, Nickel, Kobalt, Mangan und Chrom für die weiteren Trennungen in Frage kommen, da deren R_f -Werte im Bereich des R_f -Wertes der unbekannten radioaktiven Substanz ($R_f = 0,20 - 0,60$; Aktivitätsmaximum: $R_f = 0,43$) liegen.

Tab.10. R_f -Werte der nicht "ausgeschiedenen" Elemente. (Siehe Abb.11.)

Laufmittel: 80 % Äthylalkohol + 20 % 2 n-Salzsäure

Element	Laufzeit	R_f -Wert	Entwick.	Farbe d.Zone nach d.Entw.
Cu	15 Std.	0,58-0,70	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	braun
Co	16 "	0,68-0,72	"	dunkelbraun
Ni	16 "	0,63-0,72	"	schwarzbraun
Mn	14 "	0,68-0,75	"	fleischfarben
Cr	14 "	0,64-0,73	o.Entw.	grün

Die ermittelten R_f -Werte wurden zusammen mit der Aktivitätsverteilung der zu untersuchenden radioaktiven Substanz in die folgende graphische Darstellung eingezeichnet. .

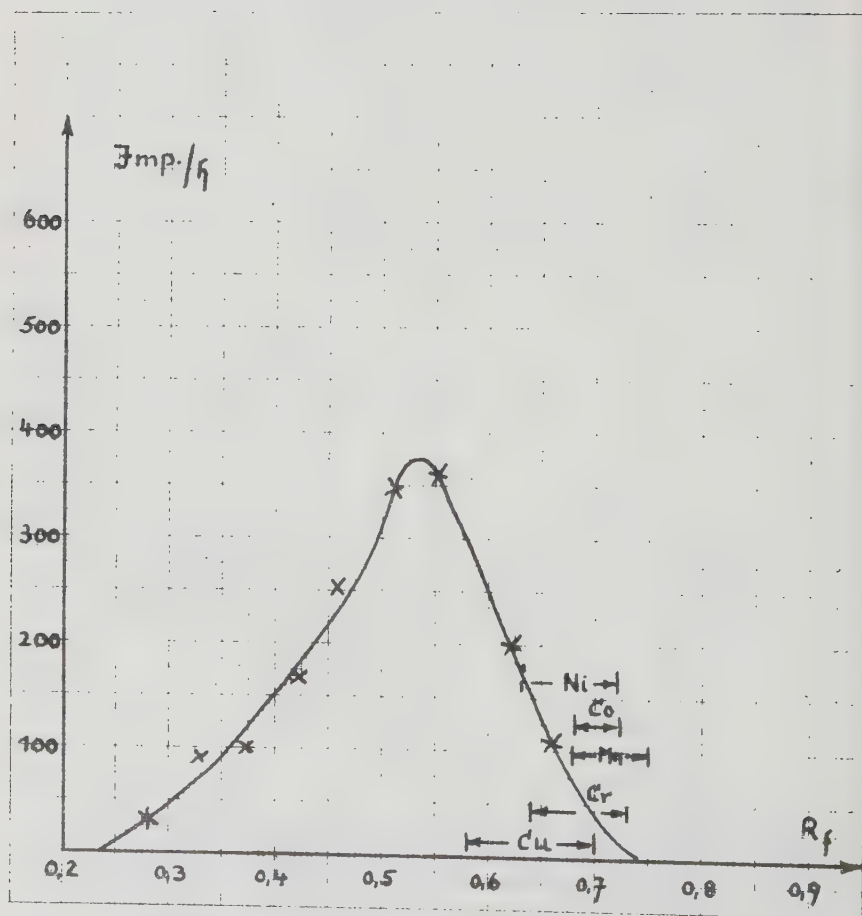


Abb.12. Aktivitätsverteilung der unbekannten radioaktiven Substanz in Abhängigkeit vom R_f -Wert sowie R_f -Werte der beim vorhergegangenen Chromatogramm (Laufmittel: n-Butanol ges. m. 3 - n-Salzsäure, Seite 48) nicht "ausgeschiedenen" Elemente. Laufmittel: 80 % Äthylalkohol + 20 % 2 n-Salzsäure.

Für die chromatographische Trennung mit dem Laufmittel Eisessig : Pyridin : konzentrierte Salzsäure = 80 : 6 : 20 wurden alle Elemente übernommen, denn deren R_f -Werte lagen alle im Bereich des R_f -Wertes der zu untersuchenden radioaktiven Substanz.

Tab.11. R_f -Werte derselben Elemente wie in Tab.10.

Laufmittel: Eisessig : Pyridin : konz. Salzsäure
= 80 : 6 : 20

Element	Laufzeit	R_f -Wert	Entwick.	Farbe d.Zone nach d.Entw.
Cu	19 Std.	0,78-0,88	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	dunkelbraun
Ni	17 "	0,58-0,71	"	schwarzbraun
Co	16 "	0,71-0,81	"	dunkelbraun
Mn	20 "	0,67-0,77	"	fleischfarben
Cr	19 "	0,53-0,67	o.Entw.	grün

Die nächste Abbildung zeigt die R_f -Werte dieser Elemente mit der Aktivitätsverteilung der unbekannte radioaktiven Substanz.

Nach diesen chromatographischen Trennungsversuchen (siehe hierzu auch noch die folgende graphische Darstellung Seite 52) kann gesagt werden, daß deutliche Hinweise auf Uran bzw. dessen Zerfallsprodukte vorliegen.

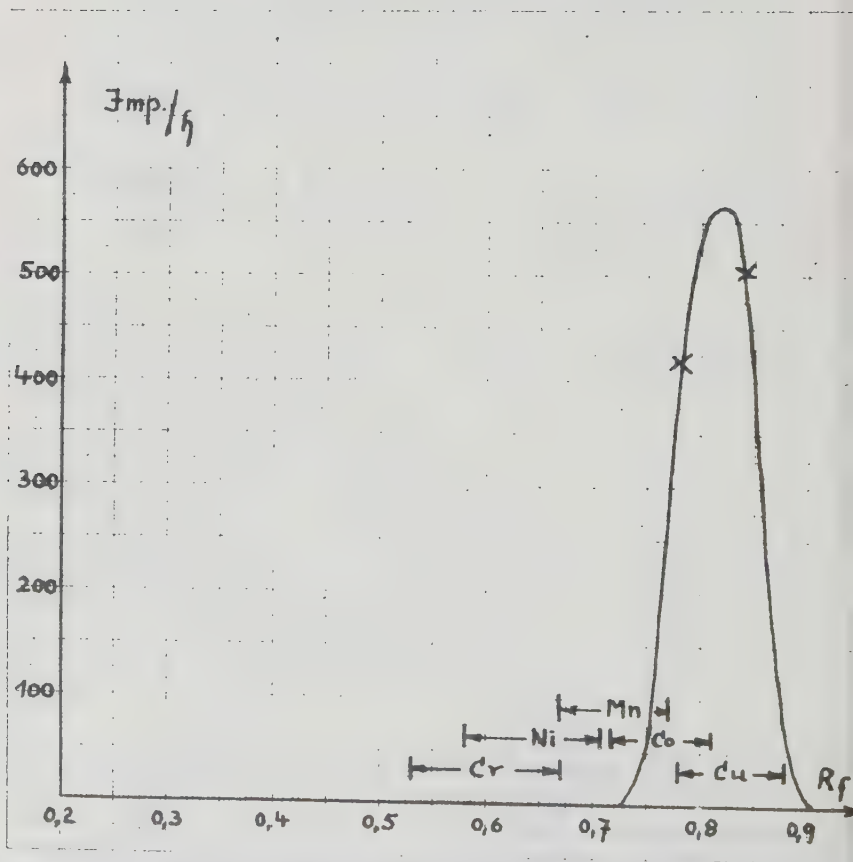


Abb.13. Aktivitätsverteilung der unbekannten radioaktiven Substanz in Abhängigkeit vom R_f -Wert sowie R_f -Werte derselben Elemente wie in Abb.12 (Seite 50).

Laufmittel: Eisessig : Pyridin : konz. Salzsäure = 80 : 6 : 20.

3.10 Anreicherung der radioaktiven Substanz aus der Ofensau.

Die dritte Frage der Problemstellung befaßte sich mit der Anreicherungs-möglichkeit der radioaktiven Substanz. Aus dem bisherigen Ergebnis ergab sich zunächst eine Anreicherungs-möglichkeit, nämlich die Papierchromatographie, wie sie in den Abschnitten 6 - 9 beschrieben worden ist.

Dieses Anreicherungsverfahren ist zwar eine Anreicherung der aktiven Substanz ohne Träger, dafür aber sehr umständlich und zeitraubend. (Dreimalige Chromatographie, dreimaliges Ausschneiden und Veraschen der einzelnen Zonen, dreimaliges Extrahieren der aktiven Substanz von den veraschten Zonen.)

Aus dem Verhalten der aktiven Substanz bei der Fällung mit Eisenhydroxyd (siehe Trennschema Nr.1 Seite 14) wurde ein anderes Anreicherungsverfahren in Erwägung gezogen.

Man löst die durch Schwefelwasserstoff-Fällung erhaltenen Metalle der Schwefelwasserstoff-Gruppe in Salzsäure unter Zusatz von etwas konz. Salpetersäure, extrahiert mit Methylisobutylketon das Eisen, setzt zu der Salzsäure-Phase, die die gesamte aktive Substanz enthält, eine geringe Menge einer Eisenlösung (z.B. 100 mg Eisen) und fällt mit Ammoniak das Eisen als Eisenhydroxyd aus, das erfahrungsgemäß die gesamte aktive Substanz mitreißt. Nach der Fällung säuert man wieder mit 7 n-Salzsäure an und entfernt das zugesetzte Eisen durch Extraktion.

Diese Methode stellt keine echte Anreicherung dar, denn mit dem Eisen fallen auch die anderen, in der Salzsäure-Phase noch vorhandenen und hydroxydbildenden Elemente (Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom usw.) aus.

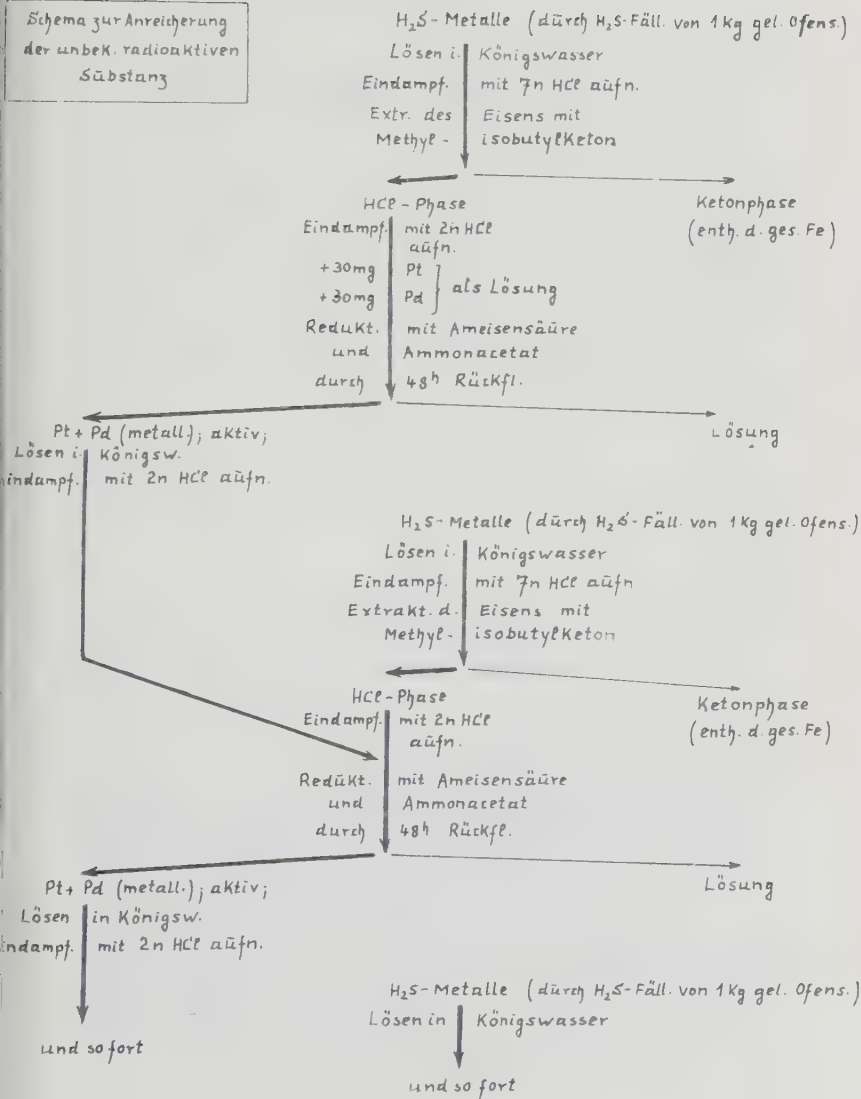
Bei vielmaligen Wiederholungen der geschilderten Operation mit immer neuen Schwefelwasserstoff-Metallen, die aus Ofensauaufschlüssen mittels Säuren und Schwefelwasserstoff-Fällungen stammen, kann zwar eine Anreicherung der aktiven Substanz erreicht werden, gleichzeitig tritt aber eine groÙe Anreicherung der Gesamtmenge ein.

Dagegen stellt die Anreicherung über einen Palladium-Platin-Träger eine Anreicherung ohne gleichzeitige Mengenvermehrung dar. (Siehe Anreicherungschema Seite 55.)

Im einzelnen wird folgendermaßen verfahren: Man löst in der beschriebenen Weise (Seite 9) 1 kg Ofensau und fällt die Metalle der Schwefelwasserstoff-Gruppe. Nach ihrer Filtration und Reduktion zu den Metallen werden sie in konz. Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salpetersäure gelöst. In Bezug auf die Salzsäure wird die Lösung 7 normal gemacht und mit Methylisobutylketon wird das Eisen extrahiert. (Der unlösliche Rückstand erweist sich meist als nur schwach radioaktiv.) Die Salzsäure-Phase wird zur Trockne eingedampft, mit 50 ml 2 n-Salzsäure aufgenommen und abfiltriert (auch dieser Rückstand ist inaktiv.)

Zu den 50 ml 2 n-Salzsäure werden 100 ml Wasser, 100 ml konzentrierte Ameisensäure, 60 mg Platin (als wässrige Lösung von $\text{H}_2 \text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 30 mg Palladium (als wässrige PdCl_4 -Lösung), ca 25 g Ammonacetat dazugegeben. Der Zusatz von Palladium-Lösung erwies sich als vorteilhaft, weil bei der Reduktion zu den Metallen das Palladium zunächst äußerst fein verteilt ausfällt und durch seine große Oberfläche die aktive Substanz gut mitreißt, während

Schema zur Anreicherung
der unbek. radioaktiven
Substanz



das Platin gleich grobflockig ausfällt.

Nach 48-stündigem Rückflüssen sind Palladium und Platin zu den Metallen reduziert und können abfiltriert werden.

Diese beiden ausgefallenen Metalle enthalten 70 - 80 % der zu erwartenden Radioaktivität.

Die abfiltrierten Metalle werden in Königswasser gelöst, und diese aktive Platin-Palladium-Lösung kann der eingedampften Salzsäure-Phase eines erneuten Ansatzes mit aktiven Schwefelwasserstoff-Metallen zugesetzt werden. Wie beschrieben, werden die Metalle wieder abgetrennt, und durch öfteres Wiederholen dieses Vorganges kann die radioaktive Substanz angereichert werden.

Im Verlauf der experimentellen Arbeit traten einige Effekte auf, die im jetzt folgenden theoretischen Teil diskutiert werden sollen. Ebenso finden einige Tatsachen Erwähnung, die für diese Arbeit von Bedeutung sind.

Zunächst werden die Eisenerzlager in Kiruna (Schweden) erwähnt und daran anschließend wird der normale und der gestörte Hochofenprozeß besprochen, wobei die Bildung von Hochofensauen etwas ausführlicher diskutiert wird.

Nach einer kurzen Zusammenstellung der wichtigsten Meßmethoden radioaktiver Substanzen unter besonderer Berücksichtigung der Messung schwacher Aktivitäten wird das Problem des Mitreißens radioaktiver Elemente durch Niederschläge bei Fällungsreaktionen und die Verteilung von Radioelementen zwischen zwei Lösungsmitteln besprochen. Zum Schluß folgen einige Bemerkungen über die Papierchromatographie, wobei auch hier das Hauptgewicht auf der papierchromatographischen Trennung von Radioelementen liegt.

4. Theoretischer Teil

4.1 Die Eisenerzlager in Kiruna (Schweden)

Die Hochofensau, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurde, stammt von einem Hochofen der Dortmund-Hörder-Hüttenunion. Dieser Hochofen wurde zum überwiegenden Teil mit Eisenerzen aus Kiruna (Schweden) beschickt.

In Kiruna findet man die größten Eisenerzanhäufungen auf kleinstem Raum in Schweden ¹⁶⁾. Die Erzlagerstätten stellen riesige, linsenförmige Erzmassen auf dem Rückgrat einiger Berge dar. Das Erz ist von hervorragender Qualität und wird im Tagebau gewonnen.

Das Eisenerz aus Kiruna besitzt in etwa folgende Zusammensetzung: ¹⁷⁾ (Prozentgehalt)

Tab.12. Durchschnittliche Zusammensetzung des Eisenerzes aus Kiruna.

Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn	P	S	Cu	Zn	Pb
60,8	1,5	0,0	0,8	0,3	0,16	0,05	0,04	-	-	-
bis	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
69,8	2,2	0,5	5,5	0,9	0,34	2,30	-	-	-	-

Das Erz ist als ein intrusives und zwar sehr gasreiches Tiefendifferentiat des Magmas aufzufassen. Die Nebengesteine sind nicht mehr reine Tiefengesteine, sondern eher Effusivgesteine.

Nachträglich ist die Lagerstätte von jüngeren Gängen durchzogen worden, die für den Abbau jedoch ohne Bedeutung sind. Erscheinungen nachträglicher Metamorphose zeigen die Erze nicht.

4.2 Der Hochofenbetrieb.

4.2.1 Der normale Hochofenprozeß. 18)

Zur Erzeugung von Roheisen dient im allgemeinen der Hochofen, (Gebläseschachtofen) in dem durch Reduktion der oxydischen Eisenerze mittels Koks das Roheisen gewonnen wird.

Der Hochofen besteht aus dem Schacht, dessen oberster Teil Gicht genannt wird, aus der Rast, dem Gestell und dem Bodenstein (siehe Abb.)

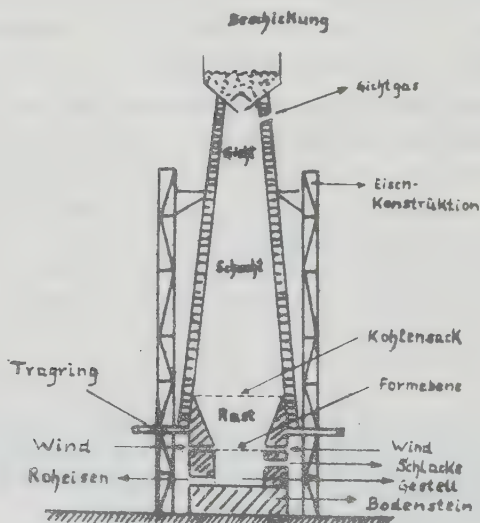
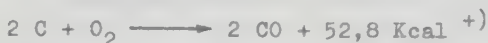


Abb.14. Schemat.Schnitt durch einen Hochofen.

Die Verbreiterung des Hochofens, die im sog.Kohlensack zwischen Schacht und Rast das größte Ausmaß erreicht, ist deswegen notwendig, weil die Beschickung während des Niedergehens anschwillt. Ohne Verbreiterung würde ein "Hängen" des Hochofens verursacht werden.

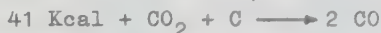
In abwechselnder Folge wird eine Schicht Koks ("Koksgicht") und eine Schicht Erze mit Zuschlägen ("Erzgicht") in den Hochofen eingebracht. Die Zuschläge richten sich nach den Beimengungen des Erzes, der sog. Gangart. Diese Zuschläge sollen die Gangart während des Hochofenprozesses in leicht schmelzbare Calcium-Aluminium-Silicate, die "Schlacke", überführen. Die auf 700 - 800 ° in Winderhitzern vorgewärmte Luft ("Wind") wird in Höhe der "Formebene" in den Hochofen eingeblasen und liefert den Sauerstoff zur Verbrennung des Kokses.



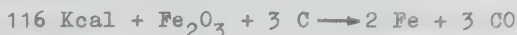
Die Temperatur steigt im unteren Teil des Hochofens auf etwa 1600 °. Das Kohlenoxyd gelangt in die Erzschicht und reduziert dort das Eisenoxyd zu metallischem Eisen ("unmittelbare Reduktionswirkung des Kohlenoxyds"). Dabei wird das Kohlenoxyd selbst zu Kohlendioxyd oxydiert.



In der anschließenden heißen Koksschicht wird das Kohlendioxyd wieder in Kohlenmonoxyd umgewandelt. (Boudouard - Gleichgewicht)



Im oberen Teil des Hochofens, in dem Temperaturen von 500 - 900 ° herrschen, zerfällt das Kohlenmonoxyd auch wieder teilweise in Kohlendioxyd und Kohlenstoff. Dieser feinst verteilte Kohlenstoff reduziert ebenfalls das Eisenoxyd. ("mittelbare Reduktionswirkung des Kohlenmonoxyds")



+) Die Verbrennung erfolgt über CO₂ nach CO.

In dem ausgeschiedenen flüssigen Eisen löst sich bis zu 4 % des Kohlenstoffs auf und erniedrigt den Schmelzpunkt des Eisens von 1528° auf $1100 - 1200^{\circ}$. Das flüssige Eisen tropft durch die Beschickungen und sammelt sich im Gestell unter der spezifisch leichteren Schlacke, die das Eisen vor einer Oxydation durch die eingeblasene Luft schützt. Während die Schlacke ständig abläuft, wird das Eisen von Zeit zu Zeit abgestochen.

4.2.2 Störungen im Hochofenprozeß unter besonderer Berücksichtigung der Bildung von Hochofensauen.

Unter den mannigfachen Störungen des Hochofenprozesses seien die wichtigsten kurz angeführt: ¹⁹⁾

4.2.2.1 Der Rohgang.

Fehlt es an Wärme, so wird nicht alles Eisenoxyd reduziert. Die Folge ist eine niedrigere Qualität des Roheisens und das Auftreten von FeO in der Schlacke.

4.2.2.2 Übergarer Gang.

Bei zu großer Hitze erhält man ebenfalls minderwertiges Roheisen.

4.2.2.3 Kalkelend.

Bei zu großen Kalkzuschlägen stocken die Reduktionsvorgänge. Es entsteht Roheisen als schmiedbares Eisen im engen Gemenge mit Schlacke.

4.2.2.4 Ansätze an den Wänden des Hochofens.

Die Ansätze bestehen aus staubförmigem Erz, Koksstaub und ausgeschiedenem Kohlenstaub. Sind diese Ansätze nicht zu dick, so können sie bisweilen nützlich sein, da sie das Mauerwerk schützen. (diese Ansätze führten zur Erfindung der Kohlenstoffsteine, die namentlich als Bodenstein Verwendung finden.) Dickere Ansätze führen zu Profilveränderungen (Verengungen) des Hochofens und zu den mannigfaltigsten Störungen im Hochofenprozeß.

4.2.2.5 Das Hängen der Gichten.

Durch zu große Ansätze wird das Niedergehen der Beschickungen gestört. Beim plötzlichen Niedergehen der hängenden Gichten kann es zu den gefürchteten Hochofenexplosionen kommen.

4.2.2.6 Oberfeuer.

Ein anormales Ansteigen der Gichttemperaturen zeigt meist Profilveränderungen an.

4.2.2.7 Stichlochversetzungen.

Die Öffnungen für den Schlacken- und Eisenabfluß verschließen sich mit erstarrtem Eisen.

4.2.2.8 Graphitausscheidungen im Gestell und Bodenstein.

Bei manchen Roheisensorten wird viel Graphit im Gestell abgeschieden. Fließt das Eisen in Fugen und Risse des Mauerwerkes, so wird durch die Graphitausscheidungen die Fuge geweitet, es fließt neues Roheisen nach und so geht es fort, bis es zu schweren Beschädigungen des Mauerwerkes kommt (Hochofendurchbrüche).

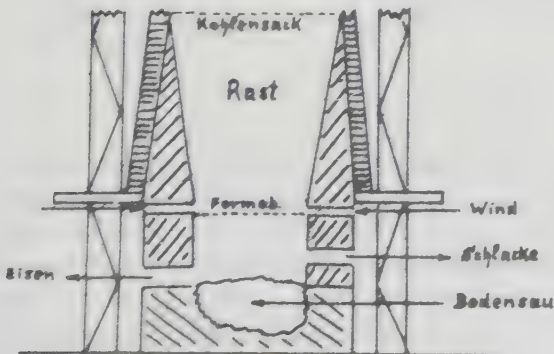


Abb. 15. Lage der Bodensau in einen Hochofen

4.2.2.9 Bodensaubildungen.

Unter "Ansätze", "Bodensau" oder "Ofensau" ²⁰⁾ ist ein kohlenstoffarmer Regulus am Boden des Gestelles zu verstehen.

Es seien die Analysenergebnisse der Bodensau eines niederrheinischen Hochofens (I) und der Bodensau eines auf Spiegeleisen betriebenen Hochofens (II) angeführt.

Tab.13. Zusammensetzung zweier versch.Bodensauen

Element	I	II
Si	0,319 %	0,264 %
Mn	0,870 "	2,652 "
P	0,456 "	0,038 "
S	0,291 "	0,085 "
Cu	0,070 "	0,238 "
Pb	Spur	-
As	"	-
Sb	-	-
Cr	0,028 "	-
Co + Ni	0,068 "	-
Ti	0,026 "	-
ges. C	1,830 "	1,664 %
Carbid	0,750 "	-
Graphit	1,080 "	-

Bei beiden Bodensauen fällt der niedrige Kohlenstoffgehalt auf! Vergleicht man diese Analysenergebnisse mit der Tabelle der Löslichkeit von Metallen und Nichtmetallen im flüssigen Eisen bei den Temperaturen der Stahlerzeugung, ²¹⁾ also bei Temperaturen, die in der Größenordnung des Hochofenprozesses liegen, so dürfte man z.B. Silicium, Mangan, Kupfer, Kobalt und Nickel nicht in der Bodensau finden. Das deutet darauf hin, daß sich im Hochofen sehr verwickelte chem. und metallurgische Prozesse abspielen.

Tab.14. Löslichkeit von Metallen im flüssigen Eisen
bei den Temperaturen der Stahlerzeugung:

Metalle, die im flüssigen Eisen ständig löslich sind.	Metalle, die im flüssigen Eisen teilweise löslich sind.
Al	Cr
Cu	V
Mn	Mo
Ni	W
Co	Sn
Si	Pt
Sb	Ti
Ce	Zr
Au	
Pd	

Metalle, die im flüssigen Eisen praktisch unlös- lich sind.	Metalle, die bei dieser Temperatur verdampfen.
Pb	Na
Ag	Li
Bi	Mg
	Ca
	Zn
	Cd
	Hg

Tab.15. Löslichkeit von Nichtmetallen im flüssigen Eisen bei der Temperatur der Stahlerzeugung:

Nichtmetalle, die im flüssigen Eisen teilweise löslich sind.	
	C
	S
	P
	O
	H
	N
	As
	Se
	B

Der Vergleich der Analysenergebnisse der Bodensauen mit diesen Tabellen zeigt, daß mit einer beträchtlichen Anreicherung einzelner Elemente in den Bodensauen zu rechnen ist.

Es fragt sich nun, wie es zur Bildung der Hochofensauen kommt oder mit anderen Worten, wie gelangt in einem Hochofen, bei dem die Reduktionswirkung gegenüber der Oxydationswirkung bei weitem überwiegt, kohlenstoffarmes Roheisen, also schmiedbares Eisen, in den Bodenstein?

In der Fachliteratur findet man sehr wenig über die Theorie der Entstehung von Bodensauen. Meist werden nur Angaben gemacht über den geringen Kohlenstoffgehalt solcher Sauen, auch wird über besondere Kristallformen berichtet, die an einigen Stellen der Bodensau auftreten. Ein "Frischvorgang" wird meist als Ursache der Bodensaubildung angenommen.

B.Osann ²²⁾ beschäftigt sich etwas eingehender mit der Ursache der Bodensaubildung. Anhand von Versuchen stellt er anschl. eine Bildungstheorie auf.

Er verwirft den "Frischvorgang" als Bildungstheorie, nach der der "Wind" auf die niedersinkenden Roheisentropfen trifft und sie "frischt", d.h. den im Eisen gelösten Kohlenstoff teilweise verbrennt. Wegen der großen Reduktionswirkung in den Hochöfen ist nach seiner Meinung diese Theorie wenig glaubwürdig.

Der Berichterstatte führte Tiegelschmelzversuche mit Feinerz durch, (gemahlenes Dillenburgser Erz und Purple ore, letzteres ist ein Kiesabbrand) das mit Koks oder Holzkohle in Nußgröße, Erbsengröße und Staub innig vermischt war.

Die folgende Tabelle zeigt die Kohlenstoffgehalte der erschmolzenen Eisenkönige:

Tab.16. Kohlenstoffgehalt des Eisenkönigs beim Schmelzen von Dillenburgser Feinerz mit Holzkohle verschiedener Größe.

H o l z k o h l e			
gepulv. % C	erbsengr. % C	walnußgr. % C	
0,49	2,56	3,12	Dillenburgser Erz

Tab.17. Kohlenstoffgeh.d.Eisenkönigs b.Schmelzen von Dillenburgser Feinerz u.v.Purple ore m.Koks versch. Größe

K o k s			
gepulv. % C	erbsengr. % C	walnußgr. % C	
1,73	2,05	3,58	Dillenburgser Erz
0,43	1,71	2,39	Purple ore

Nach diesen Ergebnissen sind also die Gemische aus Feinerz, ausgeschiedenem Kohlenstaub und Kokslein, die sich an den Hochofenwänden ablagern, die Ursache für die Bildung von schmiedbaren, d.h. kohlenstoffarmen Eisenklötzen. Ohne die Einwirkung des Windes ("Frischwirkung") kann im Hochofen schmiedbares Eisen entstehen.

Sinkt ein Gemisch von Stücken und Staub nieder, (z.B. im Hochofen oder auch einfach beim Abladen) so sammelt sich der Staub dort an, wo die geringste Bewegung ist, und die Stücke rollen voraus. An den Wänden des Hochofens herrscht die geringste Bewegung, hier sammelt sich also der Staub an. Sind diese Staubmengen so groß, daß sie im flüssigen Roheisen nicht mehr aufgelöst werden können, so bildet sich in den dabei entstehenden Ansätzen schmiedbares Eisen, das zu Boden sinkt, da es spezifisch schwerer ist als Roheisen. Zwar wird ein Teil der niedersinkenden Stücke im flüssigen Roheisen am Boden des Gestelles wieder aufgelöst, ein Teil setzt sich jedoch in Fugen und Höhlen des Bodensteins ab.

Die Bodensauen stellen nun keineswegs eine homogene Masse dar. Schon im flüssigen Zustand trennen sich einzelne Bestandteile aufgrund des unterschiedlichen spezifischen Gewichts. Wird der Hochofen abgestellt, so erstarrt die Bodensau, wobei Graphitausscheidungen auftreten. Ferner bilden sich eutektische Mischungen. So fand man ein Fe-P-Eutektikum und ein Fe-P-C-Eutektikum. Diese Erscheinungen führen zu einer großen Inhomogenität der Bodensau.

Die Bodensauen können ein beträchtliches Gewicht erlangen. So wog eine Kladnower Sau 284 t ²³⁾ und eine Bodensau aus Ornsby (England) 300 t ²⁴⁾.

Bei den abgestellten Hochöfen werden die gebildeten Bodensauen nach verschiedenen Verfahren aus den Hochöfen entfernt, da sie vom Hüttenmann gefürchtet werden und den normalen Hochofenprozeß stark beeinträchtigen können.

4.3 Kurze Zusammenstellung der Meßmethoden radioaktiver Substanzen unter besonderer Berücksichtigung der Messung schwacher Aktivitäten.

4.3.1 Allgemeine Meßverfahren.

Die bei den radioaktiven Substanzen auftretenden Strahlen (α -, β -, γ -Strahlung, sowie einige Folgereaktionen dieser Strahlungen) werden durch folgende Methoden gemessen: 25)

4.3.1.1 Ionisationskammer.

In einem Gas, das sich in einem elektrischen Feld befindet, werden durch radioaktiv geladene, bewegte Teilchen Ionen erzeugt, die aufgrund ihrer Ladung an die Elektroden gesaugt werden und somit einen elektrischen Strom verursachen, der gemessen werden kann.

4.3.1.2 Geiger-Müller-Zählrohr.

Wählt man die Größe des elektrischen Feldes hoch genug, so erzeugen die primär gebildeten Ionen auf ihrem Weg zu den Elektroden ihrerseits neue Ionen. (Stoßionisation) Es kommt zur Ausbildung einer Ionenlawine. Der Stromstoß ist erheblich größer als in der Ionisationskammer, was keine so große Verstärkung bei der Registrierung erfordert. Um die Ionenlawine nach möglichst kurzer Zeit wieder zu verlöschen, setzt man dem Füllgas organische Substanzen (Äthanol, Methanol usw.) zu. Ein Teil der einfallenden Teilchen besitzt eine zu geringe Energie, um die Moleküle des Füllgases selbst zu ionisieren. Sie erzeugen vielmehr nur angeregte Atomzustände, die ihrerseits unter Photonenauussendung in den Grundzustand zurückkehren. Diese Photonen erzeugen Elektronen, die Nachentladungen bewirken.

Das Ionisierungspotential der organischen Substanz ist niedriger als das des Füllgases, so daß die Nachentladungen ausbleiben.

Läßt man die Ionenlawine bis zu einer Höhe anwachsen, die der Energie der einfallenden Teilchen proportional ist, so nennt man diese Anordnung Proportionalzähler. Ist aber nur die Anzahl der Teilchen wichtig, so läßt man alle Lawinen bis auf eine bestimmte Höhe anwachsen ohne Rücksicht auf die Energie der einfallenden, geladenen Teilchen. Diese Form der Geiger-Müller-Zählrohre bezeichnet man als Auslösezähler.

Durch geeignete elektronische Schaltungen gelangt man schließlich noch zu den Koinzidenzzählern, den Antikoinzidenzzählern und bei Verwendung sehr vieler Zählrohre in besonderen Anordnungen und Schaltungen zu den Strahlungsteleskopen.

4.3.1.3 Nebelkammer.

Geladene Teilchen erzeugen in einer Atmosphäre übersättigten Wasserdampfes Nebeltropfen. So kann die Teilchenbahn sichtbar gemacht werden.

4.3.1.4 Blasenkammer.

Auch in einer überhitzten Flüssigkeit erzeugen schnell bewegte und geladene Teilchen Blasen. Die Bahn der Teilchen erscheint als Blasenspur.

4.3.1.5 Photographische Registrierung.

In einer photographischen Schicht erzeugen bewegte und geladene Teilchen eine entwickelbare Schwärzung. Man verwendet spezielle Kernspuremulsionen.

4.3.1.6 Scintillationszähler.

Durchfliegen geladene Teilchen bestimmte organische oder anorganische Kristalle, so erzeugen sie

Lichtblitze. Diese können entweder direkt mit einer Lupe beobachtet werden (Spinthariskop) oder über einen Multiplier verstärkt und gezählt werden.

4.3.2 Besondere Probleme bei der Messung radioaktiver Präparate.

In der vorliegenden Arbeit wurden Substanzen mit einer sehr schwachen Radioaktivität gemessen. Es sollen deswegen kurz die wichtigsten Gesichtspunkte zusammengestellt werden, die bei der Messung schwach radioaktiver Substanzen zu beachten sind.

4.3.2.1 Streuung. ²⁶⁾

Bei geringer Schichtdicke des Präparates kann es zu Einzelstreuungen von Elektronen kommen, bei zunehmender Schichtdicke zu Vielfachstreuungen und Diffusion. Zu beachten ist auch eine gewisse Rückstreuung.

4.3.2.2 Geometrifaktor. ²⁷⁾

Den aus geometrischen Gründen vom Zählrohr erfaßten Bruchteil der Impulse nennt man den Geometrifaktor G . So bedeutet z.B. $G = 0,1$, daß nur 10 % der insgesamt vom Präparat ausgesandten Strahlung auf das Zählrohr treffen.

4.3.2.3 Selbstabsorption. ²⁸⁾

Der meßbare Effekt nimmt mit zunehmender Präparatedicke weniger als mengenproportional zu. ²⁶⁾ Bei einer Schichtdicke d ist der beobachtete Effekt I_d . Der ohne Selbstabsorption zu beobachtende Effekt wäre I_0 . Zur Messung wählt man daher eine ausreichend dicke Schicht d ("unendliche Schichtdicke"), von der ab der meßbare Effekt nicht mehr zunimmt.

Für β -Strahlen gilt der Ausdruck

$$d = 0,75 R_{\max}.$$

$R_{\max}$ = max.Reichw. d.betrachteten β -Strahlung.

Ferner müssen Korrekturen angebracht werden, die die Strahlungsabsorption im Zählrohrfenster und in der Luftschicht berücksichtigen.

4.3.2.4 Empfindlichkeit des radioaktiven Nachweises. ²⁹⁾

Normalerweise gilt als Nachweisgrenze 10 Zählerimpulse pro Minute. Nimmt man an, daß aus rein geometrischen Gründen nur 1/10 vom Gerät erfaßt werden, so wäre die Mindeststärke 100 Zerfälle pro Minute = 1,67 Zerfälle pro Sekunde oder $1,67 : 3,7 \cdot 10^{-7} = 4,5 \cdot 10^{-8}$ mC. Dies würde jedoch nur für ein trägerloses Präparat zutreffen. Für nichtträgerlose Präparate nimmt die absolute Nachweisempfindlichkeit im gleichen Maßstab wie die spezifische Aktivität ab.

4.3.2.5 Genauigkeit radioaktiver Messungen.

(Fehlerbetrachtung ³⁰⁾)

Der radioaktive Zerfall unterliegt statistischen Gesetzen. Wird ein Präparat mehrere Male hintereinander gemessen, so erhalten wir bei gleichen Meßzeiten verschiedene Meßergebnisse. Die prozentualen Schwankungen sind umso kleiner, je stärker das Präparat ist oder je größer die Meßzeiten für die Einzelmessungen sind.

Mißt man ein verhältnismäßig schwach radioaktives Präparat beispielsweise 364 mal jeweils 10 Sekunden lang, so treten 0 Impulse 5 mal auf, 1 Impuls 28 mal usw. Die beobachtete Häufigkeit bezogen auf die Gesamtzahl der Messungen (364) ergibt für diese beiden Angaben $5 : 364 = 0,014$; $28 : 364 = 0,077$.

Für jeweils 10 Sekunden Meßdauer erhält man für die Impulshäufigkeit folgende Werte:

Tab.18. Zahl der Impulse und beobachtete Häufigkeit bei der Messung radioaktiver Präparate.

Zahl d. Impulse (n)	beobacht.Häufigkeit	P _n beobacht.
0	5	0,014
1	28	0,077
2	42	0,116
3	65	0,179
4	67	0,184
5	64	0,176
6	42	0,116
7	28	0,077
8	10	0,028
9	7	0,019
10	5	0,014
11	1	0,003
12	0	0
13	0	0
	$\Sigma = 364$	

Trägt man P_n gegen n graphisch auf, so findet man das Maximum bei m = 4,35, das dem Mittelwert entspricht.

Ist der Mittelwert einmal bekannt, so kann man nach Poisson die Wahrscheinlichkeit angeben, mit welcher ein anderer von m abweichender Wert auftritt:

$$f_n = \frac{m^n}{n!} e^{-m}$$

Z.B. tritt beim Mittelwert m = 4,35 Imp/10 Sekunde der Wert 3 Imp/10 Sekunde mit der Wahrscheinlichkeit

$$f_3 = \frac{4,35^3}{3!} e^{-4,35} = 0,1770 \quad \text{auf.}$$

(1,00 = Sicherheit)

Für den Wert 3 aus der Tabelle ergibt sich vergleichsweise $65 : 364 = 0,179$.

Als mittlerer statistischer Fehler, auch Standardabweichung genannt, gilt der Ausdruck

$$m = \pm \sqrt{n} \quad n = \text{gesamte in der Zeit erzielte Impulszahl.}$$

Zur Beurteilung eines Meßergebnisses legt man den dreifachen statistischen Fehler zugrunde. Statt des mittleren statistischen Fehlers n gibt man häufig auch den prozentualen statistischen Fehler an:

$$f = \frac{1}{\sqrt{n}} \cdot 100 \%$$

Meist ist die Impulshäufigkeit pro Zeiteinheit (im allgemeinen pro Minute) von Interesse, also die Meßgröße:

$$N = \frac{n}{t}$$

Die vollständige Angabe eines Meßwertes lautet demnach:

$$E = \frac{n}{t} \pm \frac{\sqrt{n}}{t}$$

Berechnung des mittleren statistischen Fehlers, wenn die gesuchten Größen von mehreren Einzelmessungen abhängen:

Ist die gewünschte Größe E eine Funktion der durch Einzelmessungen erhältlichen Werte

$$N_1 = \frac{n_1}{t_1} ; \quad N_2 = \frac{n_2}{t_2} , \quad \text{also}$$

$$E = f(N_1; N_2; \dots) = f\left(\frac{n_1}{t_1}; \frac{n_2}{t_2}; \dots\right)$$

mit den dazugehörigen statistischen Fehlern

$$M_1 = \frac{\sqrt{n_1}}{t_1}; \quad M_2 = \frac{\sqrt{n_2}}{t_2}; \dots$$

So erhält man für den mittleren statistischen Fehler der Größe E

$$M = \pm \sqrt{\left(M_1 \frac{E}{N_1}\right)^2 + \left(M_2 \frac{E}{N_2}\right)^2 + \dots}$$

Bei schwachen Proben, bei denen die Impulshäufigkeit nicht viel größer ist als der Null-Effekt, werden in t_1 Minuten von der Probe n_1 Impulse ausgesendet, der Nulleffekt beträgt in t_0 Minuten n_0 Impulse und der interessierende Differenzbetrag

$$\left(\frac{n_1}{t_1} - \frac{n_0}{t_0}\right) \quad \text{ist mit einem}$$

Fehler von

$$M = \pm \sqrt{M_1^2 + M_0^2} = \pm \sqrt{\frac{n_1}{t_1^2} + \frac{n_0}{t_0^2}} \quad \text{behaftet,}$$

$$\text{denn es gilt hier: } \frac{\partial E}{\partial N_1} = 1; \quad \frac{\partial E}{\partial N_2} = 1.$$

Beispiel: $t_1 = 25 \text{ Min.}$ $t_0 = 7 \text{ Min.}$
 $n_1 = 2746 \text{ Imp.}$ $n_0 = 189 \text{ Imp.}$

Das Präparat allein sendet aus:

$$E = \frac{2746}{25} - \frac{189}{7} = 106 - 27 = 79 \text{ Imp/Min.}$$

Dazugehöriger mittlerer statistischer Fehler:

$$M = \pm \sqrt{\frac{2746}{625} + \frac{189}{49}} = \pm 3 \text{ Imp/Min.}$$

Die genaue Angabe des Wertes von E lautet:

$$E = 79 \pm 3 \text{ Imp/Min.}$$

Die Messung der β -Strahlung des ^{40}K - Isotops als Beispiel der Messung von schwachen Aktivitäten.

Im Laufe der Zeit wurden für die verschiedensten Zwecke Meßapparaturen entwickelt, die es gestatten, eine große Zahl von Radioaktivitätsmessungen in der Chemie, der Medizin, der Physik, der Biologie, der Technik usw. durchzuführen.

Da in der vorliegenden Arbeit das Problem der Aktivitätsmessung schwacher Radioaktivität wichtig ist, soll als Beispiel die Messung eines schwachen Strahlers, die Messung von ^{40}K und mit ihr die quantitative Bestimmung des Kaliums in festen Proben erwähnt werden. ³¹⁾

Die β - γ -Aktivität des natürlichen Kaliums ist eine Eigenschaft des ^{40}K , das mit 0,012 % im natürlichen Isotopen-Gemisch von ^{39}K und ^{41}K auftritt. Die Halbwertszeit des ^{40}K beträgt: $4 \cdot 10^{10}$ Jahre.

Das ^{40}K -Isotop geht zu 34 % in ^{40}Ca und zu 66 % in ^{40}Ar über.

In fester Substanz und in Lösung sind analytische Kaliumbestimmungen aufgrund seiner natürlichen β - γ -Strahlung mit großer Genauigkeit möglich, nur muß man vorher für eine Abtrennung evtl. vorhandener Glieder der natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen, speziell des Thoriums und Urans, sorgen.

In einer besonderen Meßanordnung wird die feste Probe mit einem Spezialtrichter rings um ein senkrecht angeordnetes Geiger-Müller-Zählrohr angefüllt. Die gesamte Apparatur ist mit einem Bleipanzer umgeben, um den Nulleffekt herabzudrücken. Man benötigt dann nicht so lange Zählzeiten. Die Probe um das Geiger-Müller-Zählrohr liegt in "unendlich dicker" Schicht vor, hier etwa in einer Schicht von $0,35 \text{ g/cm}^2$.

In der folgenden Tabelle sind bei einer angestrebten Genauigkeit von 2 % die bei den entsprechenden Kaliumprozentgehalten erforderlichen Zählzeiten in Minuten angegeben:

Tab.19. Erforderliche Zählzeiten in Abhängigkeit vom Kaliumgehalt der zu untersuchenden Probe bei einer Genauigkeit von 2 %.

% K	Imp/Min.über Untergr.	Zählzeit (Min.)
0,1	2	6250
1,0	20	113
10,0	200	8
50,0	1000	1

4.4 Die Mitfällung radioaktiver Elemente bei Fällungsreaktionen.

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen der Mitfällung

- a) durch Mischkristallbildung und der Mitfällung durch
- b) Adsorption. ³²⁾

Während beim Fall a) die mitgerissenen Ionen im Innern des Kristalles eingebaut werden, werden im Fall b) die Ionen an der Phasengrenzfläche adsorbiert.

Hier soll nur der Adsorptionseffekt etwas näher betrachtet werden, da in der vorliegenden Arbeit fast ausschließlich dieses Phänomen eine Rolle spielt.

Die Oberfläche des Niederschlages wird als elektrische Doppelschicht aufgefaßt. Die elektrische Ladung eines Niederschlages wird durch die Ionenart bestimmt, die im Überschuß vorhanden ist. Diese Ionenschicht ist verhältnismäßig fest an der Oberfläche des Niederschlages adsorbiert.

Anschließend an diese Ionenschicht befindet sich eine entgegengesetzt geladene Ionenschicht, die "Gegenionenschicht". Aufgrund der thermischen Bewegung ist diese Schicht diffus, und verhältnismäßig leicht werden diese Gegenionen durch gleichgeladene Ionen aus der Lösung ausgetauscht.

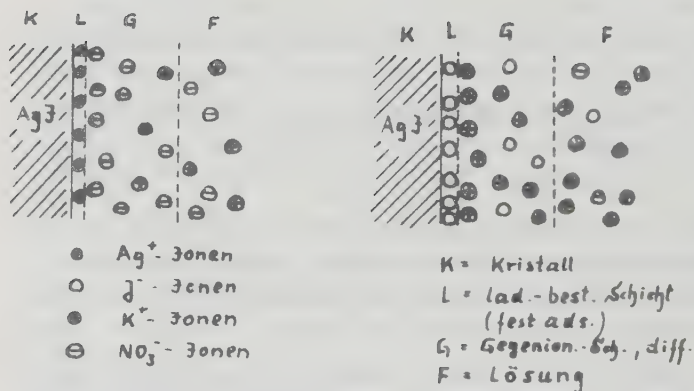


Abb.16. Adsorption von Ag^+ -Ionen und von I^- -Ionen an Silberjodid.

Diesen Vorgang bezeichnet man exakter als potentialbestimmende Ionenadsorption ³³⁾.

Der Adsorptions-Nullpunkt (=Konzentration der Silber-Ionen und der Jod-Ionen, bei der keine Adsorption stattfindet) fällt nicht mit dem Äquivalenzpunkt zusammen (=Konzentration an Silber-Ionen und Jod-Ionen aufgrund des Löslichkeitsproduktes von Silberjodid) Für Silberjodid liegt der Adsorptionsnullpunkt bei:

$$\text{II}^{\text{c}}_{\text{Ag}^+} = 10^{-6}/1; \quad \text{II}^{\text{c}}_{\text{J}^-} = 10^{-10}/1;$$

Der Äquivalenzpunkt liegt bei:

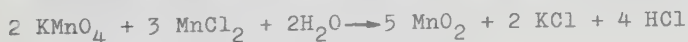
$$II^{C}Ag^{+} = II^{C}J^{-} = \sqrt{L_{AgJ}} = 10^{-8/1}$$

Die Adsorption wird durch eine entgegengesetzte Ladung des Kristalls erleichtert. Ein Maß für dieses Adsorptionsbestreben bildet die Affinität zwischen den Ionen des Kristallgitters und den entgegengesetzt geladenen Ionen, die adsorbiert werden sollen. Als Maß dieser Affinität ist die Schwerlöslichkeit des aus diesen beiden Ionen gebildeten Niederschlages anzusehen. Das Ausmaß der Adsorption hängt ferner ab von der Ladung der Ionen, dem Ionenradius, der Polarisierbarkeit, der Hydratationsenergie, der Oberflächengröße und der Oberflächenbeschaffenheit des Kristalles. Deswegen zeigen frisch gefällte Niederschläge das größte Adsorptionsvermögen.

Zur Erläuterung seien einige Beispiele angeführt.

Fällung kleinster Mengen Radium. ³⁴⁾

Der Fällung liegt folgende Reaktion zugrunde:



Zu einer radiumhaltigen Wasserprobe (2 l) werden einige Tropfen konzentrierte Salzsäure gegeben, um das Calcium (temporäre Härte) in Lösung zu halten. Anschließend wird so viel einer Manganchlorid-Lösung zugesetzt, um nach obiger Gleichung 0,3 g Mangandioxyd bilden zu können. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, ein kleiner Überschuß an Kaliumpermanganat-Lösung zugesetzt, um eine bleibende Rosafärbung zu erzielen. Eine Stunde lang wird unter 100 ° erhitzt. Daraufhin läßt man den Niederschlag absetzen, gießt den größten Teil der Lösung ab, filtriert, wäscht einmal und

trocknet. Der Niederschlag enthält das gesamte Radium.

Gewinnung von Radio - Kupfer in "gewichtsloser Form"
durch Fällung an ein vorgebildetes Wismutsulfid.

Nach H.J.Born ³⁵⁾ wird reines Zink in Form von Zinksulfat mit Li/D-Neutronen bestrahlt und in einem (n,p)-Prozeß Radio-Kupfer gewonnen.

Das bestrahlte Salz wird in Wasser gelöst. Aus der angesäuerten Lösung wird das gebildete radioaktive Kupfer zunächst mit einer geringen Menge Wismut als Träger in Form von Sulfid abgetrennt. Es zeigte sich, daß es nicht nötig war, in der Zinklösung eine Schwefelwasserstoff-Fällung durchzuführen. Es genügte vielmehr, die Lösung mit wenigen mg eines frisch gefällten Wismutsulfids einige Minuten zu schütteln. Dann wird die Lösung durch ein Glasfilter filtriert, das Wismutsulfid mit wenig Salpetersäure gelöst, die Säure abgeraucht, der Rückstand mit ganz wenig verdünnter Salzsäure gelöst und in überschüssiges Ammoniak eingegossen. Dabei fällt das Wismut als basisches Salz aus und wird abfiltriert, während das Kupfer in Lösung bleibt. Das ammoniakalische Filtrat enthält bis zu 100 % des Radio-Kupfers und keinerlei sonstige bei der Bestrahlung etwa mitentstehende radioaktive Isotope anderer Elemente (Phosphor, Zink, Nickel).

Da ferner mit Mikromethoden weder Zink noch Wismut nachzuweisen waren, ist das radioaktive Kupfer nur mit einer geringen Menge von Ammonsalzen verunreinigt, die durch Abrauchen entfernt werden können.

Der Mechanismus der Mitfällung von radioaktivem Barium und Kobalt an Eisenhydroxyd.

J.E.Duval und M.H.Kurbatow ³⁶⁾ befaßten sich mit diesem Mechanismus. Radioaktives Barium und Kobalt in Mengen weniger als 10^{-8} g -Atomen/30 ml - Lösung (entstanden durch Aktivierung ihrer stabilen Isotope oder aus Kernspaltungen) werden ungleich vom Eisenhydroxyd adsorbiert und zwar wird das Kobalt bis zu viermal stärker adsorbiert. Das Eisenhydroxyd wird hier als Kationenaustauscher aufgefaßt und eine dem Massenwirkungsgesetz entsprechende Beziehung angenommen:

$$K = \frac{y}{1-y} \cdot \frac{(H_3O)^x}{(Fe(OH)_3)^x} ; \quad y = \text{adsorb. Menge}$$
$$1-y = \text{nichtadsorb. Menge}$$

Die bei der Fällung adsorbierte Menge an radioaktivem Barium und Kobalt steigt mit dem P_H der Lösung und der Menge des Adsorbens in der Größenordnung, wie es das Massenwirkungsgesetz verlangt, wenn der P_H - Wert der Lösung höher als 6,5 bis 7,0 ist.

Trägt man also $\log \frac{y}{1-y}$ gegen den P_H -Wert auf, so muß

man eine gerade Linie erhalten, was die Autoren bestätigen konnten.

Barium- und Kobalt-Ionen, die zusammen in geringer Konzentration bei den Spaltprodukten auftreten, können auf diese Weise nur unvollständig voneinander durch Adsorption an Eisenhydroxyd getrennt werden. Sie werden im entgegengesetzten Verhältnis ihrer Basizität adsorbiert, wenn man dem Eisenhydroxyd ganz schwach sauren Charakter zuschreibt.

4.5 Die Verteilung von Radioelementen zwischen Lösungsmitteln.

Viele Autoren ³⁷⁾ haben bewiesen, daß die Verteilung der Radioelemente, auch in extrem niedrigen Konzentrationen, genauso erfolgt wie die Verteilung der Isotope in makroskopischen Mengen. Es treten nur Abweichungen auf, wenn die betreffenden Stoffe an den Grenzflächen angereichert werden oder wenn der chemische Zustand des Elementes von seiner Konzentration abhängt. (Dissoziationsgleichgewicht)

Untersuchungen über die Verteilung von gewichtslosen Mengen radioaktiver Elemente, speziell des Galliums, zwischen Äther und Salzsäure.

D.C.Graham und G.T.Seaborg ³⁸⁾ untersuchten die Verteilung im Konzentrationsbereich 10^{-3} bis 10^{-12} m.

Durch den Beschuß von Zink mit Deuteronen werden 2 Isotope des Galliums gebildet mit Halbwertszeiten von 68 Minuten und 38 Stunden. Es wurde der Verteilungskoeffizient K dieser Isotope bestimmt entweder mit dem einen oder mit den anderen oder mit beiden zusammen.

Verteilung von GaCl_3 zwischen Äther und 6 n-Salzsäure

Tab.20. Verteilungskoeffizient von Gallium(III)-Chlorid zwischen Äther und 6 n-Salzsäure bei großen Konzentrationsunterschieden des Gallium(III)-Chlorids.

Vers.	Anfangskonz.d. GaCl_3	Halbwertszeit	K
1	10^{-12}	68 m	18,1
2	10^{-12}	83 h	19,1
3	10^{-12}	68 m	17,5
4	0,0016	83 h	16,9

Der Versuch 4 unterscheidet sich von den anderen dadurch, daß zu der radioaktiven Probe 7 mg Galliumschlorid zugefügt wurden und dann erst ausgeschüttelt wurde.

Verteilung von MnCl_2 zwischen Äther und Salzsäure.

Dieselben Autoren ³⁹⁾ untersuchten auch die Verteilung von Manganchlorid zwischen Äther und Salzsäure.

Es wurde eine Lösung von mangan- und kobaltfreiem Eisen(III)-chlorid durch Lösen von sublimiertem FeCl_3 in Äther hergestellt. Diese Lösung wurde mit 3 mal destillierter 6 n-Salzsäure extrahiert, um die Lösung mangan- und kobaltfrei zu erhalten. Die gereinigte Ätherlösung wurde mit schnellen Neutronen des Berkeley-Cyclotrons bestrahlt, um eine kleine Menge (ca 10^{-16} g) Radio-Mangan zu bilden. Die Ätherlösung wurde dann zweimal mit je 13 ml einer frisch hergestellten, 3 mal destillierten 6 n-Salzsäure extrahiert. Der Verteilungskoeffizient K des Mangans zwischen Äther und 6 n-Salzsäure ist aus makroskopischen Versuchen bekannt. Deswegen konnte man erwarten, daß die 1. Extraktion 99,97 % des Radio-Mangans enthalten müßte. Tatsächlich wurde dieser Betrag gefunden.

Die Verteilung von $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SCN})_4$ zwischen Wasser und Amylalkohol.

Diese Verteilung untersuchten ebenfalls dieselben Autoren.

Kobaltfreies NH_4SCN wurde erhalten, indem man eine 40 %-ige Lösung des Salzes mehrere Male mit 2 mal destilliertem s-Amylalkohol schüttelte. Dadurch wird

alles Kobalt und etwa die Hälfte des Ammonrhodanids entfernt.

Durch Elektrolyse einer kobaltfreien Eisenlösung bildet man auf einem als Kathode geschalteten Silberblech (Platin-Anode) einen dünnen Eisen-Film. Dieser Eisenfilm wurde an der Luft mit Deuteronen beschossen, um radioaktives Kobalt (Halbwertszeit 18 Stunden) zusammen mit geringen Mengen von radioaktivem Mangan, radioaktivem Eisen und langlebigen radioaktiven Kobalt-Isotopen zu bilden. Auch die Silberplatte wird stark radioaktiv, weil kurzlebige Silber-Isotope und radioaktives Cadmium (Halbwertszeit 7,2 Stunden) gebildet werden.

Teile des Eisen-Films wurden nach dem Beschuß mit 6 n-Salzsäure gelöst. Die Säure erreichte auch an einigen Stellen die Silberunterlage, denn in allen Proben wurde radioaktives Cadmium gefunden. Anschließend wurden einige Tropfen 2 mal destillierte 6 n-Salpetersäure zur Oxydation des Eisens dazugegeben, mit Äther geschüttelt, um das Eisen zu entfernen, zur Trockne eingedampft und in der oben hergestellten kobaltfreien Ammonrhodanidlösung aufgenommen.

Da bei dem Beschuß etwa 10^{-12} g radioaktives Kobalt gebildet wurde, konnte der Verteilungskoeffizient K zwischen der Lösung von Ammonrhodanid, mit der aufgenommen wurde und zweimal destilliertem s-Amylalkohol bestimmt werden, analog wie beim GaCl_3 zwischen Äther und 6 n-Salzsäure.

4.6 Die Extraktion des Eisens mit Methylisobutylketon.

Im Vergleich zu den bekannten Ätherverfahren ergeben sich bei höheren Ketonen und Estern erheblichen höheren Verteilungskoeffizienten. (13) (14)
Höhere Alkohole sind zur Eisenextraktion weniger geeignet.

Der Verteilungskoeffizient ist von der Konzentration der Salzsäure abhängig. Für das hier verwendete Methylisobutylketon liegt das Maximum des Verteilungskoeffizienten bei Anwendung einer ca 7 n-Salzsäure. Außerdem ist der Verteilungskoeffizient temperaturabhängig. Er nimmt mit steigender Temperatur ab.

Die Extraktion des Eisens erfolgt als Tetrachlorferat(III), also als $(H FeCl_4)$.

Die Volumina der 7 n-salzsäuren Lösung des Eisens und des Ketons (Keton: Amylacetat = 2 : 1) waren bei der Extraktion gleich groß.

In der folgenden Tabelle sind die Verteilungskoeffizienten einer Reihe von Elementen angeführt. Daraus ist ersichtlich, daß neben dem Eisen auch einige wenige Elemente zu einem bestimmten Prozentsatz mit extrahiert werden.

Diese Elemente sind genauso wie das Eisen aus der organischen Phase rückschüttelbar.

Tab.22. Das Verteilungsverhalten des Eisen³⁺-Ions und anderer Elemente.

Metall	Metall i. d. org. Phase %	Metall i. d. wässrig. Ph. %	Metall aus d. org. Ph. rückextrahiert %
Li	0	100	-
Be	0	100	-
Mg	0	100	-
Ca	0	100	-
Sr	0	100	-
Ba	0	100	-
Al	0	100	-
Ce	0	100	-
Ti	0	100	-
Zr	0	100	-
Pb	0	100	-
Cr ³⁺	0	100	-
Ag	0	100	-
Bi	0	100	-
Mn ²⁺	0,7	99,3	100
Th	1,0	99,0	100
Ni	1,0	99,0	100
Co	2-3	97-98	100
As ⁵⁺	3,5	96,5	100
Cu	4,0	96,0	100
Zn	5-6	94-95	100
Cd	12-13	87-88	100
U ⁶⁺	22	78	100
Sb ³⁺	69,2	30,8	fällt aus
V ⁵⁺	81	19	100
As ³⁺	88	12	100
Sn ⁴⁺	93	7	fällt aus
In	94	6	100
Mo	96	4	100
Cr ⁶⁺	98	2	100
Ga	99,9	-	100
Fe ³⁺	99,996	0,004	100

Die rein klassischen Analysenmethoden hatten in unserem Fall bei der Aufklärung der unbekannten radioaktiven Substanz versagt. Als analytisches Verfahren schien uns die Papierschromatographie geeigneter zu sein. Das Wesentlichste dieser Analysenmethode soll deshalb im folgenden zusammengestellt werden.

4.7 Die Papierchromatographie, speziell die Papierchromatographie von Radio-Elementen.

C.F.Schoenbein ⁴⁰⁾ fand, daß Wasser an einem Papierstreifen, der in eine wässrige Lösung anorganischer Salze eintaucht, schneller emporsteigt (wandet) als die anorganischen Ionen. Schoenbein gilt deshalb allgemein als Begründer der anorganischen Kapillaranalyse.

Viel später, als Tswett die Adsorptionschromatographie in die organische Chemie eingeführt hatte, wurde diese Analysenmethode in der anorganischen Chemie heimisch. Bei der Papierchromatographie anorganischer Substanzen handelt es sich wie bei der Chromatographie organischer Substanzen um eine Verteilung eines festen Stoffes (anorganische Ionen) zwischen 2 nichtmischbaren Flüssigkeitsphasen (Wasser und ein organisches Lösungsmittel) ebenso wie zwischen der Verteilung zwischen einer mobilen flüssigen und einer stationären festen Phase (Flüssigkeit und Cellulose des Papiers).

Man kann nun bei der Verteilung Flüssigkeit - Flüssigkeit die Cellulose als inerten Träger betrachten, in dem Wasser als flüssige Phase zurückgehalten wird. Nach C.S.Hanes und F.A.Isherwood ⁴¹⁾ bildet das Wasser einen Wasser- und Cellulose-Komplex. Aufgrund ihres hydrophilen Charakters treten die Moleküle der festen

Substanz (anorganische Ionen) in diese Wasser-Cellulose-Komplexe ein oder sie werden an bereits komplex gebundene Wassermoleküle gebunden. Der Verteilungskoeffizient K bezeichnet das Verhältnis, in welchem die Ionen der festen Substanz entweder in den Wasser-Cellulose-Komplex oder in das organische Lösungsmittel eintreten. Ist das organische Lösungsmittel polar, so vermag es teilweise das Wasser in den Wasser-Cellulose-Komplexen zu ersetzen, und dadurch wird natürlich der Verteilungskoeffizient K beeinflußt.

G.D.Jelissewa⁴²⁾ konnte zeigen, daß es sich bei der Chromatographie anorganischer Substanzen tatsächlich um eine Verteilung zwischen stationärer und mobiler Phase handelt,

$$R_f = \frac{1}{1+a \frac{q_S}{q_L}} ;$$

R_f = relative Geschwindigkeit der wandernden Substanz

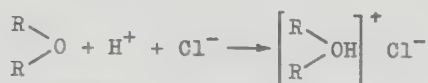
q_S, q_L = Volumen der stationären und der mobilen Phase im angewandten Lösungsmittel

a = Verteilungskoeffizient der chromatographierten Substanz für beide Phasen

indem sie aus den experimentell ermittelten R_f -Werten und den Verhältnissen q_S/q_L den Verteilungskoeffizient a berechnete und mit den experimentell gewonnenen Verteilungskoeffizienten verglich. Es zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung.

Bei Annahme einer reinen Verteilungschromatographie muß auch eine beträchtliche Löslichkeit der anorganischen Ionen in organischen Lösungsmitteln vorausgesetzt werden. Zwei Faktoren bedingen die Löslichkeit dieser Ionen in organischen Lösungsmitteln.

- 1) Die Bildung von Oxoniumsalzen in saurer Lösung.



Die Oxoniumsalze sind instabiler als die Ammoniumsalze. Konzentriertere Säuren erhöhen die Beständigkeit und die Bildung der Oxoniumsalze, deshalb ist in allen Laufmittelgemischen der Papierchromatographie anorganischer Substanzen eine ziemlich konzentrierte Säure enthalten.

- 2) Die Bildung normaler und komplexer Salze mit organischen Reagenzien.

(Dithizon, Natrium-Diäthylthiocarbaminat, Dimethylglyoxim, Nitrosonaphthol, Acetylaceton, Benzoylaceton, 8-Oxychinolin u.a.).

Diese organischen Komplexbildner können auf drei Arten angewandt werden:

- a) Das Papier wird mit dem Reagens imprägniert,
- b) das Reagens wird dem Lösungsmittelsystem zugesetzt,
- c) der Komplex wird vorher hergestellt und dann auf das Papier aufgetragen.

Als Analysenmethode hat sich die Papierchromatographie auch in der anorganischen Chemie im breitesten

Umfang durchgesetzt. Das etwas zeitraubende Verfahren wird dadurch wieder wettgemacht, daß viele Analysen gleichzeitig ausgeführt werden können. So hat auch die Papierchromatographie in der Radiochemie Eingang gefunden, denn sie erlaubt es, kleinste Mengen organischer und anorganischer Substanzen zu trennen. Es ergeben sich auch einwandfreie Trennungen, wenn sich die Mengen der verwendeten Ionen um viele Zehnerpotenzen unterscheiden.

Die R_F -Werte sind von den eingesetzten Substanzmengen praktisch unabhängig⁴³⁾.

In den letzten Jahren wurde die Eignung der Papierchromatographie für die Probleme der Radio-Chemie untersucht und einige Beispiele sollen die Leistungsfähigkeit dieser Methode zeigen.

Trennung von radioaktivem Kobalt und Eisen.

G. D. Jelissewa⁴⁴⁾ konnte bei der papierchromatographischen Trennung dieser beiden Radio-Elemente zeigen (Laufmittel: Aceton 25 %, Wasser und 8 % Salzsäure),

daß keine Verluste der Komponenten durch Adsorption am Papier eintreten und jedem Kation ein ganz genau festgelegter Platz im Papierchromatogramm zukommt, obgleich in sehr verdünnter Lösung gearbeitet wurde.

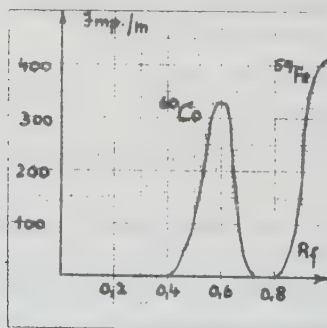


Abb. 17. Aktivitätsverteilung von radioaktivem Kobalt und Eisen in Abhängigkeit vom R_F -Wert.

Die Trennung von radioaktivem Eisen und radioaktivem Kobalt untersuchten ebenfalls W.J.Frierson und J.W.Jones ⁴⁵⁾. Sie verwendeten ein Geiger-Müller-Zählrohr und tasteten automatisch das Papierchromatogramm nach der Trennung ab und fanden zwei Maxima der Aktivität, die bei zwei schwach sichtbaren Farbflecken lagen. Sie stellten sich die Frage, inwieweit eine ganz einwandfreie Trennung der beiden radioaktiven Elemente stattgefunden hatte oder inwieweit eine gewisse Mischung geringer Mengen der beiden radioaktiven Elemente vorlag. Chemische Nachweismethoden und die Lage im Chromatogramm bestätigten den einen Fleck (1.Maximum der Radioaktivität) als Eisen, den anderen Fleck (2.Maximum der Radioaktivität) als Kobalt. Der Kobaltfleck wurde auf Eisen-Aktivität durch selektive Absorption der γ -Strahlung des ⁵⁵Fe-Isotops untersucht. Es wurde kein Eisen gefunden. Der Kobaltfleck wurde durch die Adsorptionscharakteristik mittels Aluminium als ⁶⁰Kobalt bestätigt. Durch analoge Methoden konnte im Eisenfleck kein Kobalt nachgewiesen werden. Die Trennung von beiden radioaktiven Elementen mit Hilfe der Papierchromatographie erfolgte also ganz sauber.

Dieselben Autoren wiesen bei einer radioaktiven Titan-Scandium-Probe mit Hilfe der Papierchromatographie nach (Laufmittel Collidin-Wasser mit Dimethylglyoximzusatz), daß die Radioaktivität dem Scandium zukommt, weil sie diesem Element im Chromatogramm folgt.

Die Papierchromatographie ist eine überragende Methode, um radioaktive Verunreinigungen von bestrahlten Proben abzutrennen. So lassen sich z.B. kleinste Mengen von ⁶⁰Co von großen Mengen Eisen abtrennen, ebenso von radioaktivem Nickel. Viele derartige Trennungen lassen sich mit Hilfe der Papierchromatographie durchführen.

5. Zusammenfassung und

Diskussion

Eine Hochofensau, die von der Dortmund-Hörder-Hüttenunion zur Verfügung gestellt worden war, wurde auf radioaktive Substanzen untersucht. Aufgrund der bestehenden Anreicherung verschiedener Elemente in der Bodensau, konnte auch eine Anreicherung radioaktiver Substanzen vermutet werden.

Im folgenden soll noch einmal kurz zusammengestellt werden, wie bei der Aufarbeitung der Hochofensau im einzelnen vorgegangen wurde und welche Arbeitsmethoden und Trennverfahren bei der Isolierung der unbekannten radioaktiven Substanz angewandt wurden.

1 kg einer zerkleinerten Probe der Ofensau wurde mit Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser gelöst, das Filtrat der beiden letzteren Aufschlüsse eingedampft und mit Salzsäure wieder aufgenommen. Zusammen mit dem Salzsäurefiltrat wurde auf etwa 2 l Gesamtlösung eingedampft.

Unter Verdünnen auf ca 16 l wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Diese Operation wurde alle zwei Tage jeweils zehn Stunden lang wiederholt. Die Dauer der Fällung betrug insgesamt sechs Wochen. Die abfiltrierten Sulfide der Schwefelwasserstoffgruppe wurden zusammen mit dem reichlich ausgefallenen Schwefel im Wasserstoffstrom bei Rotglut reduziert.

Die reduzierten Metalle besaßen durchschnittlich ein Gewicht von 3 - 5 g und zeigten eine spezifische Aktivität von 400 I/h.g^{-1} .

Wie aus dem Trennschema Nr. 1 ersichtlich ist, verteilt sich die radioaktive Substanz mehr oder weniger auf die einzelnen Trennwege. Bemerkenswert war das Mitfallen der radioaktiven Substanz mit dem Eisenhydroxyd.

Die Frage, ob es sich hierbei nur um einen reinen Mitreißeffekt handelt oder ob eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Eisen anzunehmen war, konnte durch extraktive Abtrennung des Eisens mit Methylisobutylketon von der radioaktiven Substanz dahingehend beantwortet werden, daß es sich nur um die bekannte Erscheinung des Mitreißens radioaktiver Substanzen bei Fällungsreaktionen handelte.

Zu einer die radioaktive Substanz enthaltenden, salzsäuren Lösung wurde etwas Silbernitrat zugesetzt. Es bildete sich sofort Silberchlorid. Dadurch konnte das zugesetzte Silber leicht wieder abgetrennt werden. Gleichzeitig sollte damit die Frage geklärt werden, ob die unbekannte radioaktive Substanz ein schwer lösliches Chlorid zu bilden vermag.

Das ausgefallene Silberchlorid erwies sich zwar als radioaktiv, mit Hilfe der Papierchromatographie konnte jedoch das Auftreten dieses radioaktiven Niederschlages ebenfalls als Mitreißeffekt gedeutet werden. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß die unbekannte radioaktive Substanz kein schwer lösliches Chlorid bildet, da nicht die gesamte zu erwartende Radioaktivität beim gefällten Silberchlorid aufgetreten war.

Wie aus dem Trennschema Nr. 3 ersichtlich ist, (Seite 27) wurde versucht, die zweite Hauptkomponente neben dem Eisen, das Kupfer durch Lösen mit Salpetersäure von der radioaktiven Substanz abzutrennen, nachdem das

Eisen durch Extraktion entfernt worden war.

Dieser Versuch mißlang, denn es wurden zwei fast gleichstark radioaktive Komponenten erhalten (eine aktive Lösung und aktive Metalle).

Nachdem mit Hilfe der Papierchromatographie das Auftreten von radioaktivem Silberchlorid als Mitreißeffekt geklärt werden konnte, wurde dieses Verfahren zur weiteren Identifikation der unbekannten radioaktiven Substanz herangezogen.

Das im allgemeinen nur zur Trennung kleinster Mengen verwendbare papierchromatographische Trennverfahren wurde durch Modifizierung der "Rundfilter-Pack-Methode" nach Giri unseren Bedingungen angepaßt.

Ein papierchromatographischer Aktivitätsverteilungsvergleich zwischen Thorium und der unbekannten radioaktiven Substanz erbrachte einen R_F -Wertunterschied von 0,12.

$$(R_F\text{-Wert} = \frac{\text{Wanderstrecke der Substanz}}{\text{Wanderstrecke des Laufmittels}})$$

Als Laufmittel diente n-Butanol gesättigt mit 3 n-Salzsäure.

Als Vergleich sei angegeben, daß sich die R_F -Werte von Gold und Palladium beispielsweise um 0,06, von Wismut und Tellur um 0,09 und von Wismut und Platin um 0,11 unterscheiden (Seite 48).

Mit diesem Laufmittel, sowie mit den Laufmittelsystemen
80 % Äthylalkohol + 20 % 2 n-Salzsäure
und Eisessig : Pyridin : konz. Salzsäure
= 80 : 6 : 20

wurde die Aktivitätsverteilung des Urans (Uranylnitrat) mit der zu untersuchenden radioaktiven Substanz

verglichen. Teilweise lagen die Aktivitätsmaxima nahe beieinander (Seite 35 und 49), teilweise ergab sich auch ein Unterschied im R_f -Wert (Seite 42).

In getrennten Versuchen wurden mit den angegebenen Laufmittelsystemen die R_f -Werte der wichtigsten Elemente der Schwefelwasserstoff- und Ammonsulfidgruppe ermittelt. Bei den R_f -Wertvergleichen dieser Elemente mit dem Aktivitätsmaximum der unbekannten radioaktiven Substanz konnten jeweils eine Anzahl von Elementen ausgeschieden werden (Seite 48, 50 und 52), so daß schließlich nur die Elemente Kupfer, Kobalt und Mangan übrig blieben (Seite 52).

Im theoretischen Teil wurde auf besondere Probleme hingewiesen, die im Laufe dieser Arbeit aufgetreten waren. So wurde der normale und der gestörte Hochofenprozeß unter Berücksichtigung der Bildung von Hochofensauen erwähnt. Ferner wurden die wichtigsten Meßmethoden radioaktiver Substanzen unter besonderer Berücksichtigung der Messung schwacher Aktivitäten zusammengestellt. Auch das Problem der Mitfällung von Radioelementen wurde aufgezeigt. In der vorliegenden Arbeit mußten größere Eisenmengen von sehr wenig radioaktiver Substanz durch Extraktion abgetrennt werden, so daß das Problem der Verteilung von Radioelementen zwischen Lösungsmitteln einer Erörterung bedurfte. Einen etwas breiteren Raum nimmt die Behandlung der Papierchromatographie ein, im besonderen die Papierchromatographie radioaktiver Elemente.

Zu Beginn dieser Arbeit sind drei Fragen gestellt worden. Es sollte erstens nachgewiesen werden, ob sich in der Hochofensau radioaktive Substanzen befinden.

Zweitens sollte versucht werden, die evtl. vorhandenen radioaktiven Substanzen zu identifizieren und drittens war die Aufgabe gestellt worden, die wahrscheinlich nur in geringer Menge vorliegenden radioaktiven Substanzen anzureichern.

Diese in der Problemstellung formulierten drei Fragen lassen sich als Ergebnis der vorliegenden Arbeit folgendermaßen beantworten:

- 1) Die untersuchte Hochofensau besitzt eine geringe Radioaktivität. Da die Metalle der Schwefelwasserstoff-Fällung ein durchschnittliches Gewicht von 3 - 5 g besaßen und diese Metalle von jeweils einem Kilogramm aufgearbeiteter Ofensau stammten, konnte die Radioaktivität erst nach einer Anreicherung um den Faktor $2 \cdot 10^2$ nachgewiesen werden.
- 2) Bei der Beantwortung der zweiten Frage mußten die rein klassischen Analysenmethoden zwangsläufig versagen. Nachdem die Abtrennung des Eisens als Hauptkomponente von der unbekannten radioaktiven Substanz durch Schwefelwasserstoff-Fällung und durch Extraktion mit Methylisobutylketon gelungen war, ergab sich auch bei der anschließend in Erwägung gezogenen papierchromatographischen Trennung von vornherein die Schwierigkeit, 100-mg-Mengen Begleitsubstanz von wahrscheinlich "unwägbaren" Mengen radioaktiver Substanz abtrennen zu müssen. Das hier erstmals angewandte, modifizierte Zirkular-Papierchromatographieverfahren nach Giri und der R_f -Wertbestimmung des in schmale Zonen zerlegten und veraschten Chromatogramms erbrachte folgendes Ergebnis:

Thorium und seine Zerfallsprodukte scheiden als in Frage kommendes radioaktives Element aus.

Es ergaben sich aber deutliche Hinweise auf das Uran bzw. auf dessen Zerfallsprodukte.

Es sei an dieser Stelle noch einmal erwähnt, daß die Größenordnung der untersuchten Radioaktivität bei ca 1000 I/h lag, das entspricht einer Aktivität von etwa 10^{-10} Curie, wobei angenommen wurde, daß nur rund 10 % der Gesamtstrahlung von der Zählapparatur erfaßt wurde. Die Gewichtsmenge der Begleitsubstanz war jedesmal um viele Zehnerpotenzen größer.

- 3) Wegen der geringen Radioaktivität der untersuchten Hochofensau trat im Verlauf dieser Arbeit schon bald die Frage auf, wie diese radioaktive Substanz angereichert werden kann. Eine, wenn auch sehr umständliche und zeitraubende Anreicherungs-möglichkeit ergab sich zwangsläufig aus der papierchromatographischen Trennung. Sie wurde aber zunächst nicht in Betracht gezogen. Es wurde vielmehr versucht, den Mitreißeffekt von radioaktiven Substanzen bei Fällungsreaktionen in irgendeiner Form auszunützen. Hier bot sich die Möglichkeit an, den Mitreißeffekt bei der Eisenhydroxydfällung zu verwenden. Dieser Effekt war im Verlauf der Arbeit mehrfach aufgetaucht. Setzt man nach der extraktiven Abtrennung des Eisens mit Methylisobutylketon eine geringe Menge Eisen zu der die radioaktive Substanz enthaltenden salzsauren Phase erneut zu und fällt dieses als Eisenhydroxyd aus, so reißt das $\text{Fe}(\text{OH})_3$ die unbekannte radioaktive Substanz mit. Gleichzeitig fallen aber auch die noch vorhandenen und hydroxydbildenden Elemente wie Mangan, Chrom, Nickel usw. aus.

Das zugesetzte Eisen kann nach der Fällung wieder abgetrennt werden (Extraktion in 7 n-Salzsäure mit Methylisobutylketon), nicht aber die anderen, mitgefällten Elemente. Die unbekannte radioaktive Substanz kann zwar auf diese Art angereichert werden, gleichzeitig tritt aber auch eine starke Mengenvergrößerung ein.

Um zu einer Anreicherung der radioaktiven Substanz ohne gleichzeitige Mengenvergrößerung zu gelangen, mußte nach einem anderen Mitreißeffekt bei Fällungsreaktionen gesucht werden.

Verhältnismäßig leicht lassen sich Edelmetalle, die in Form ihrer wässerigen Salzlösungen zugesetzt werden, durch Reduktion zu den entsprechenden Metallen wieder selektiv abtrennen.

Zunächst wurde Platin als wässrige Lösung von $H_2 PtCl_6$ einer die radioaktive Substanz enthaltenden Lösung zugesetzt und durch Reduktion mit Ameisensäure zum Metall wieder abgetrennt. Da das Platin bei der Reduktion sofort grobflockig ausfällt, zeigte dieser Metallniederschlag so gut wie keine mitgerissene Radioaktivität. Erst nach Zusatz von Palladium als $PdCl_4$ -Lösung konnten bis zu 80 % der unbekannten radioaktiven Substanz mitausgefällt werden. Das Palladium fällt bei der Reduktion mit Ameisensäure zunächst äußerst fein aus (es wird erst die kolloidale Phase durchlaufen) und ballt sich erst nach mehreren Stunden Kochen der Lösung unter Rückfluß zu größeren Metallteilchen zusammen.

Die Kombination dieses Pt-Pd-Trägers, der in einer Art "Kreisprozeß" (Seite 55) immer wieder zugesetzt und abgetrennt wird, erwies sich in unserem Falle bisher als beste Anreicherungsöglichkeit der zu untersuchenden radioaktiven Substanz.

6. L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

=====

- 1) W.Feith: Österr.chem.Zeitung 35 S.137 (1932)
- 2) " " Angew.Chem. 46 S.216 - 218 (1933)
- 3) " " " " 43 S.459 - 462 (1930)
- 4) Ullmanns Enzyklopädie d.techn.Chem.6.Bd.
S.324 (1930)
- 5) B.Osann: Lehrb.d.Eisenhüttenkunde 2.Aufl. S.640
Verl. W.Engelmann Leipzig (1923)
- 6) E.Hartmann u.A.Lürrmann: "Stahl u.Eisen" S.225 (1888)
- 7) B.Osann: Lehrb.d.Eisenhüttenkunde 2.Aufl.S.637
Verl. W.Engelmann Leipzig (1923)
- 8) R.Lipin: "Stahl u.Eisen" S.258 (1887)
- 9) G.Heike: " " " S.313 (1915)
- 10) "Stahl u.Eisen" S.167 (1891)
- 11) O.Stead: "Stahl u.Eisen" S.920 (1918)
- 12) G.Jander u. H.Wendt: Lehrb.d. analyt.u.präp. an-
org.Chemie S. 190 Verl. S.Hirzel Stuttg. (1959)
- 13) W.Doll u. H.Specker: Z. Anal. Chem.161, S.355 (1958)
- 14) E.Bankmann u.H.Specker:Z.Anal.Chem.161, S.18 (1958)
- 15) K.V.Giri: J. of the Ind.Inst. of Science Vol.37
Jan.1955 Nr.1
- 16) Gmelins Handb. d.anorg.Chem.
Syst.Nr.59 (Eisen) S.82 Teil A (1929)
- 17) B.Osann: "Lehrb. d. Eisenhüttenkunde," 2.Aufl.
S.120 (1923) Verl. Wilh.Engelmann Leipzig
- 18) Hollemann-Wiberg: "Lehrb. d. anorg.Chem. 34.-36.Aufl.
S.527, Verl. Walther de Gruyter & Co (1955)
- 19) B.Osann: "Lehrb.d.Eisenhüttenkunde," 2.Aufl.
S.739 ff. (1923), Verl. Wilh.Engelmann Leipzig
- 20) Ullmanns Enzyklopädie d.techn.Chem. 6.Bd.
S.324 (1930)
- 21) Ullmanns Enzyklopädie d.techn. Chem. 6.Bd.
S.267 (1930)

- 22) B.Osann: "Lehrb. d.Eisenhüttenkunde", 2.Aufl.
S.749 (1923), Verl.Wilh. Engelmann Leipzig
- 23) "Stahl u.Eisen" S.943 (1913)
- 24) " " " S.43 (1919)
- 25) Fischer-Lexikon: "Physik", Herausgeber: Walter Gerlach S.191 ff. Fischerbücherei K.G. Frankfurt 1960
- 26) K.Schmeiser: "Radioaktive Isotope" Springer-Verl.
Berlin (1957) S.85
- 27) K.Schmeiser: "Radioaktive Isotope" S.94
- 28) " " " " S.106
- 29) " " " " S. 93
- 30) " " " " S.131
- 31) A.M.Gaudin u. J.M. Pannel: Analyt.Chemistry
20, 1154 (1948)
- 32) Handb. d.mikrochem. Methoden, 2.Bd.
Springer Verl. Wien (1955) S.40 ff.
- 33) E.Lange: "Elektrochemie" S.61 ff (bish.unveröff.)
- 34) R.B.Jacobi: J.Chem. Soc. London (1949) S.315
- 35) H.J. Born: Naturwissensch. 32 S.159 (1944)
- 36) J.E.Duval u. M.H.Kurbatow: J.Phys.Chem. 56
S.982 (1952)
- 37) M.H.Kurbatow, Fu-Chun Yu u. J.D. Kurbatow:
J.Chem. Physics 16 S. 87 (1948)
- 38) D.C.Graham u. G.T. Seaborg: J.Am.Chem.Soc.
60 S. 2524 (1938)
- 39) D.C.Graham u. G.T.Seaborg: J.Am.Chem.Soc.
60 S.2526 (1938)
- 40) C.F.Schoenbein: Verhandl. Naturforsch.Ges.
Basel 3 , 249 (1861)
- 41) C.S. Hanes u. P.A. Isherwood
Nature 164 1107 (1948)

- 42) G.D.Jelissewa: Trudy Kom.anal.
Chim. 6, 439 (1955)
- 43) Handb. d. mikrochem. Meth. 2.Bd.
S.59 Springer Verl. Wien (1955)
- 44) G.D.Jelissewa: Trudy Kom. anal.
Chim. 6 439 (1955)
- 45) W.J.Frierson u. J.W.Jones: Analyt. Chem.23
S.1447 (1951)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Februar 1959 bis zum Februar 1961 am Staatlichen Forschungsinstitut für Geochemie Bamberg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. W. Noddack für seine wertvollen Anregungen und Ratschläge, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden ließ, sowie für seine wohlwollende Unterstützung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

L e b e n s l a u f.

=====

Am 27. Juni 1928 wurde ich als Sohn des Lehrers Johannes Tietze und seiner Ehefrau Antonie, geb. Ressel, in Oelschen Krs. Wohrlau (Schlesien) geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule in Seitsch Krs. Guhrau trat ich im April 1939 in die Oberrealschule in Guhrau ein.

Im März 1944 wurde ich zum Dienst bei der Heimatflak nach Breslau einberufen. Vom Januar 1945 bis Mai 1945 war ich beim Arbeitsdienst und geriet anschließend in russische und polnische Kriegsgefangenschaft. Nachdem ich im Juli 1946 zu meinen Eltern nach Eschen Krs. Bayreuth zurückgekehrt war, konnte ich wegen der schwierigen wirtschaftlichen Lage meiner Eltern (ich besitze noch sechs jüngere Geschwister) die Schulausbildung erst im April 1948 fortsetzen und legte an der Aufbauschule in Bamberg im Juni 1950 die Reifeprüfung ab.

Im Sommersemester 1951 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Köln, setzte es an der Universität Innsbruck fort und studierte seit dem Wintersemester 1954/55 an der Universität Erlangen, nachdem ich zuvor noch 2 Semester an der Phil.-theol. Hochschule in Bamberg studiert hatte. Im November 1955 legte ich das Vordiplom ab und bestand am 6. Juni 1957 die mündliche Diplomchemiker-Hauptprüfung. Meine organische Diplomarbeit fertigte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Fiebelmann am Institut für organische Chemie der Universität Erlangen an.

Im Februar 1959 begann ich meine Doktorarbeit am Staatl. Geochem. Forschungsinstitut in Bamberg und beendete diese im Februar 1961.

Ich versichere, daß ich diese Arbeit, Ratschläge und Unterstützungen von Herrn Prof. Dr. W. Noddack ausgenommen, selbständig durchgeführt habe.

Bernhard Tiege

GEDRUCKT BEI LUDWIG MÜLLER ERLANGEN